PHYSIK III

THERMODYNAMIK

F. HERRMANN
SKRIPTEN ZUR EXPERIMENTALPHYSIK
ABTEILUNG FÜR DIDAKTIK DER PHYSIK
UNIVERSITÄT KARLSRUHE
AUFLAGE 1997

Hergestellt mit RagTime
Druck: Universitätsdruckerei Karlsruhe
Vertrieb: Studentendienst der Universität Karlsruhe
März 1997

Alle Rechte vorbehalten

Inhaltsverzeichnis

1. Mengenartige Größen und der Aufbau der Physik 7
2. Entropie und Temperatur 11
2.1 Die Entropie als Wärmemaß 11
2.2 Die Festlegung der Entropieskala 12
2.3 Entropie und Energie, die Festlegung der Temperaturskala 13
2.4 Die Einheiten von Temperatur und Entropie 14
2.5 Wärmemotor und Wärmepumpe 15
2.6 Entropieerzeugung – reversible und irreversible Prozesse 16
2.7 Der Wirkungsgrad 18
2.8 Das thermische Gleichgewicht 19
2.9 Die Messung von Temperatur und Entropie 20
2.9.1 Die Messung der Temperatur 20
2.9.2 Die Messung der Entropie 20
2.10 Der erste und der zweite Hauptsatz 21
2.11 Entropieinhalt am absoluten Nullpunkt 22
2.12 Die Entropiekapazität 22
2.13 Die Entropieleitfähigkeit 25
2.14 Zur Geschichte des Wärmebegriffs 27

3. Stoffmenge und chemisches Potential 29
3.1 Stoffe und Grundstoffe 29
3.2 Die Menge 31
3.3 Das chemische Potential 33
3.4 Die Skala des chemischen Potentials 34
3.5 Der Nullpunkt des chemischen Potentials 35
3.6 Die Werte des chemischen Potentials 36
3.7 Beispiele für den Umgang mit dem chemischen Potential 37
3.8 Der Reaktionswiderstand 40
3.9 Reversibel ablaufende Reaktionen – elektrochemische Reaktionen 43
3.10 Irreversibel ablaufende Reaktionen – die Entropiebilanz chemischer Reaktionen 44

4. Gibbssche Fundamentalform, Gibbsfunktion, Gleichgewicht 47
4.1 System und Zustand 47
4.2 Die Gibbssche Fundamentalform 47
4.3 Gibbsfunktionen 49
4.4 Die Zerlegung von Systemen 50
4.5 Energieformen 52
4.6 Zustandsgleichungen 54
4.7 Lineare Approximation der Gibbsfunktion 58
4.8 Kreisprozesse 59
4.9 Warum die Energieform Wärme nicht in einem System enthalten sein kann 60
4.10 Gleichgewichte 62
4.11 Fließgleichgewichte 64

5. Spezielle Systeme und Prozesse 67
5.1 Das ideale Gas 67
5.1.1 Die thermische Zustandsgleichung des idealen Gases 67
5.1.2 Die p- und die V-Abhängigkeit von Energie, Entropie und chemischem Potential bei T = const 68
5.1.3 Gelöste Stoffe als ideale Gase 71
5.1.4 Das gravitochemische Potential 72
5.1.5 Gemische idealer Gase 73
5.1.6 Das Massenwirkungsgesetz 74
5.1.7 Die zweite Zustandsgleichung: $S = S(T, p, n)$ 75
5.1.8 Isentropen, Isobaren und Isochoren des idealen Gases 77
5.1.9 Die dritte Zustandsgleichung: $\mu = \mu(T, p, n)$ 78
5.1.10 Einfache Kreisprozesse mit idealen Gasen 79
5.2 Flüssigkeiten und Feststoffe 80
5.2.1 Das chemische Potential 80
5.2.2 Die Entropie von Feststoffen 82
5.3 Strömungen 84
5.3.1 Strömungen ohne Energiefluß durch die Rohrwand 85
5.3.2 Strömung eines idealen Gases ohne Energiefluß durch die Rohrwand 86
5.3.3 Isotherme Strömung des idealen Gases 87
5.3.4 Ideale Strömungen inkompressibler Flüssigkeiten 87
5.3.5 Flüssigkeitsströmungen im Schwerefeld 88
5.4 Phasenübergänge 89
5.4.1 Phasen 89
5.4.2 Phasenübergänge 89
5.4.3 ξ-X-Diagramme 90
5.4.4 Die Clausius-Clapeyron-Gleichung 91
5.4.5 Verdunsten und Sieden 92
5.4.6 Lösungen 92

5.5 Reale Gase 93
5.5.1 Der kritische Punkt 93
5.5.2 Die Van-der-Waals-Gleichung 93
5.5.3 Adiabatische Strömung eines realen Gases – der Joule-Thomson-Effekt 93
5.6 Das Licht-Gas 95
5.6.1 Thermische Strahlung 95
5.6.2 Die Entropie des Lichts 96
5.6.3 Die Temperatur des Lichts 96
5.6.4 Das chemische Potential des Lichts 97
5.6.5 Die Größe Strahldichte 98
5.6.6 Das Stefan-Boltzmann-Gesetz 100
5.6.7 Druck und Entropie der schwarzen Strahlung als Funktion der Temperatur 100
5.6.8 Isotherme, isentrope und isoenergetische Expansion des Lichts 102
5.6.9 Die kosmische Hintergrundstrahlung 102
5.6.10 Das Gas-Kondensat-Analogon 103
5.6.11 Licht, dessen chemisches Potential ungleich null ist 103
5.6.12 Energietransport mit thermischer Strahlung 103
5.6.13 Das Kirchhoffsche Strahlungsgesetz 104

6. Thermische Maschinen 105
6.1 Überblick 105
6.2 Warum man Wärmekraftmaschinen benutzt 105
6.3 Maschinen mit äußerer Verbrennung 106
6.3.1 Zyklisch arbeitende Maschinen – der Stirlingprozeß 106
6.3.2 Strömungsmaschinen 107
6.4 Maschinen mit innerer Verbrennung 109
6.4.1 Zyklisch arbeitende Maschinen – der Ottomotor 109
6.4.2 Strömungsmaschinen – die Gasturbine 109
6.5 Kältemaschinen 110
6.5.1 Umgekehrter Stirling- und Clausius-Rankine-Prozeß 110
6.5.2 Das Linde-Hampson-Verfahren 110

7. Entropie und Wahrscheinlichkeit 111
7.1 Die Datenmenge 111
7.2 Verallgemeinerung des Zustandsbegriffs – das Gibbssche Ensemble 113
7.3 Die Entropie einer Verteilung 115
7.4 Die physikalische Entropie eines Systems 116
7.5 Entropie und Temperatur 117
7.6 Entropie und Datenmenge 118

Literatur 119

Register 120

Inhaltsverzeichnis

1. Mengenartige Größen und der Aufbau der Physik 7
2. Entropie und Temperatur 11
2.1 Die Entropie als Wärmemaß 11
2.2 Die Festlegung der Entropieskala 12
2.3 Entropie und Energie, die Festlegung der Temperaturskala 13
2.4 Die Einheiten von Temperatur und Entropie 14
2.5 Wärmemotor und Wärmepumpe 15
2.6 Entropieerzeugung – reversible und irreversible Prozesse 16
2.7 Der Wirkungsgrad 18
2.8 Das thermische Gleichgewicht 19
2.9 Die Messung von Temperatur und Entropie 20
2.9.1 Die Messung der Temperatur 20
2.9.2 Die Messung der Entropie 20
2.10 Der erste und der zweite Hauptsatz 21
2.11 Entropieinhalt am absoluten Nullpunkt 22
2.12 Die Entropiekapazität 22
2.13 Die Entropieleitfähigkeit 25
2.14 Zur Geschichte des Wärmebegriffs 27

3. Stoffmenge und chemisches Potential 29
3.1 Stoffe und Grundstoffe 29
3.2 Die Menge 31
3.3 Das chemische Potential 33
3.4 Die Skala des chemischen Potentials 34
3.5 Der Nullpunkt des chemischen Potentials 35
3.6 Die Werte des chemischen Potentials 36
3.7 Beispiele für den Umgang mit dem chemischen Potential 37
3.8 Der Reaktionswiderstand 40
3.9 Reversibel ablaufende Reaktionen – elektrochemische Reaktionen 43
3.10 Irreversibel ablaufende Reaktionen – die Entropiebilanz chemischer Reaktionen 44

4. Gibbssche Fundamentalform, Gibbsfunktion, Gleichgewicht 47
4.1 System und Zustand 47
4.2 Die Gibbssche Fundamentalform 47
4.3 Gibbsfunktionen 49
4.4 Die Zerlegung von Systemen 50
4.5 Energieformen 52
4.6 Zustandsgleichungen 54
4.7 Lineare Approximation der Gibbsfunktion 58
4.8 Kreisprozesse 59
4.9 Warum die Energieform Wärme nicht in einem System enthalten sein kann 60
4.10 Gleichgewichte 62
4.11 Fließgleichgewichte 64

5. Spezielle Systeme und Prozesse 67
5.1 Das ideale Gas 67
5.1.1 Die thermische Zustandsgleichung des idealen Gases 67
5.1.2 Die p- und die V-Abhängigkeit von Energie, Entropie und chemischem Potential bei T = const 68
5.1.3 Gelöste Stoffe als ideale Gase 71
5.1.4 Das gravitochemische Potential 72
5.1.5 Gemische idealer Gase 73
5.1.6 Das Massenwirkungsgesetz 74
5.1.7 Die zweite Zustandsgleichung: $S = S(T, p, n)$ 75
5.1.8 Isentropen, Isobaren und Isochoren des idealen Gases 77
5.1.9 Die dritte Zustandsgleichung: $\mu = \mu(T, p, n)$ 78
5.1.10 Einfache Kreisprozesse mit idealen Gasen 79
5.2 Flüssigkeiten und Feststoffe 80
5.2.1 Das chemische Potential 80
5.2.2 Die Entropie von Feststoffen 82
5.3 Strömungen 84
5.3.1 Strömungen ohne Energiefluß durch die Rohrwand 85
5.3.2 Strömung eines idealen Gases ohne Energiefluß durch die Rohrwand 86
5.3.3 Isotherme Strömung des idealen Gases 87
5.3.4 Ideale Strömungen inkompressibler Flüssigkeiten 87
5.3.5 Flüssigkeitsströmungen im Schwerefeld 88
5.4 Phasenübergänge 89
5.4.1 Phasen 89
5.4.2 Phasenübergänge 89
5.4.3 ξ-X-Diagramme 90
5.4.4 Die Clausius-Clapeyron-Gleichung 91
5.4.5 Verdunsten und Sieden 92
5.4.6 Lösungen 92

5.5 Reale Gase 93
5.5.1 Der kritische Punkt 93
5.5.2 Die Van-der-Waals-Gleichung 93
5.5.3 Adiabatische Strömung eines realen Gases – der Joule-Thomson-Effekt 93
5.6 Das Licht-Gas 95
5.6.1 Thermische Strahlung 95
5.6.2 Die Entropie des Lichts 96
5.6.3 Die Temperatur des Lichts 96
5.6.4 Das chemische Potential des Lichts 97
5.6.5 Die Größe Strahldichte 98
5.6.6 Das Stefan-Boltzmann-Gesetz 100
5.6.7 Druck und Entropie der schwarzen Strahlung als Funktion der Temperatur 100
5.6.8 Isotherme, isentrope und isoenergetische Expansion des Lichts 102
5.6.9 Die kosmische Hintergrundstrahlung 102
5.6.10 Das Gas-Kondensat-Analogon 103
5.6.11 Licht, dessen chemisches Potential ungleich null ist 103
5.6.12 Energietransport mit thermischer Strahlung 103
5.6.13 Das Kirchhoffsche Strahlungsgesetz 104

6. Thermische Maschinen 105
6.1 Überblick 105
6.2 Warum man Wärmekraftmaschinen benutzt 105
6.3 Maschinen mit äußerer Verbrennung 106
6.3.1 Zyklisch arbeitende Maschinen – der Stirlingprozeß 106
6.3.2 Strömungsmaschinen 107
6.4 Maschinen mit innerer Verbrennung 109
6.4.1 Zyklisch arbeitende Maschinen – der Ottomotor 109
6.4.2 Strömungsmaschinen – die Gasturbine 109
6.5 Kältemaschinen 110
6.5.1 Umgekehrter Stirling- und Clausius-Rankine-Prozeß 110
6.5.2 Das Linde-Hampson-Verfahren 110

7. Entropie und Wahrscheinlichkeit 111
7.1 Die Datenmenge 111
7.2 Verallgemeinerung des Zustandsbegriffs – das Gibbssche Ensemble 113
7.3 Die Entropie einer Verteilung 115
7.4 Die physikalische Entropie eines Systems 116
7.5 Entropie und Temperatur 117
7.6 Entropie und Datenmenge 118

Literatur 119

Register 120

1. Mengenartige Größen und der Aufbau der Physik

Wir wollen damit beginnen, die Thermodynamik in den Rest der Physik einzuordnen. Wir müssen dazu einen kleinen Anlauf nehmen.

Die Werte einer physikalischen Größe beziehen sich gewöhnlich auf ein bestimmtes geometrisches Gebilde. So beziehen sich die elektrische Feldstärke, die Temperatur und die Geschwindigkeit auf einen Punkt. Die Größen elektrische Spannung und Abstand beziehen sich auf zwei Punkte. Die Kraft oder Impulsstromstärke, die Leistung oder Energiestromstärke und die elektrische Stromstärke beziehen sich auf Flächen. Die Größen, um die es uns im Augenblick geht, die *mengenartigen Größen*, beziehen sich auf einen Raumbereich. Zu ihnen gehören die Energie, der Impuls, die elektrische Ladung, die Entropie, die Stoffmenge und noch einige andere.

Die mengenartigen Größen spielen eine besondere Rolle in der Physik. Wir wollen einige ihrer Eigenschaften betrachten.

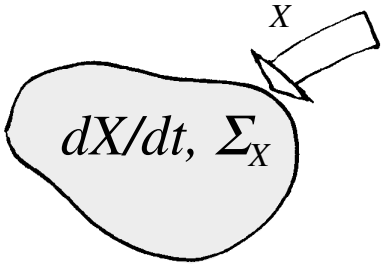
Für jede mengenartige Größe X kann man eine Gleichung der Form

$$\frac{dX}{dt} = I_X + \Sigma_X \qquad (1.1)$$

schreiben. Auch diese Gleichung bezieht sich auf einen Raumbereich. Sie läßt folgende Interpretation zu, Abb. 1.1: X stellt man sich vor als die *Menge* von irgendetwas: die Energiemenge, die Bewegungsmenge (im Fall des Impulses), die Elektrizitätsmenge, die Wärmemenge (im Fall der Entropie) oder die Stoffmenge. Der Term dX/dt stellt dann die zeitliche Änderung der Menge von X im Innern des Raumbereichs dar. Die Größe I_X bezieht sich auf die Oberfläche des Raumbereichs. Man kann sie daher interpretieren als eine Stromstärke: die Stärke des Stroms der Größe X durch die Oberfläche des betrachteten Raumbereichs. Die Größe Σ_X schließlich bezieht sich wieder auf das Innere des Raumbereichs und kann interpretiert werden als die Erzeugungsrate von X (wobei negative Erzeugung Vernichtung bedeutet).

Bei dieser Interpretation erscheint Gleichung (1.1) als eine Bilanzgleichung. Sie sagt uns, daß sich die Menge X auf zweierlei Arten ändern kann: 1. dadurch, daß ein Strom von X durch die Oberfläche des Gebiets in das Gebiet hinein oder aus ihm heraus fließt, und 2. dadurch, daß im Innern des Gebiets Erzeugung oder Vernichtung von X stattfindet.

Für manche mengenartigen Größen ist der Term Σ_X immer gleich null. Diese Größen können ihren Wert nur durch Zu- oder Wegfluß ändern. Man nennt sie *Erhaltungsgrößen*. Zu ihnen gehören Energie, Impuls und elektrische Ladung. Beispiele für nicht erhaltene mengenartige Größen sind die Entropie S und die Stoffmenge n. So kann die Entropie zwar erzeugt, aber nicht vernichtet werden, während Stoffmenge sowohl erzeugt als auch vernichtet werden kann.



Die Interpretation, die wir hier vorstellen, wird allein durch die Gestalt von Gleichung (1.1) gerechtfertigt. Tatsächlich ist sie für manche Größen üblich, für andere weniger. So ist jeder daran gewöhnt, sich die Größe Q als Elektrizitätsmenge oder "Ladungsmenge" vorzustellen und entsprechend die Größe I als die Stärke des elektrischen Stroms. Die Bilanzgleichung für die elektrische Ladung lautet

$$\frac{dQ}{dt} = I$$

Die Bilanzgleichung für die Energie ist

$$\frac{dE}{dt} = P$$

und die für den Impuls

$$\frac{d\boldsymbol{p}}{dt} = \boldsymbol{F}$$

Zu der letzten Gleichung ist bekanntlich eine andere Interpretation üblich: Man sagt, auf den Raumbereich, oder einen Körper im Raumbereich, wirke eine Kraft, und dadurch ändere sich der Impuls im Innern des Bereichs. Es ist aber zweckmäßig, auch diese Beziehung so zu lesen wie die anderen Bilanzgleichungen: Die Änderung $d\boldsymbol{p}/dt$ des Impulses kommt zustande durch einen Impulsstrom der Stärke $\boldsymbol{F}$.

Jedes der großen Teilgebiete der klassischen Physik wird durch eine mengenartige Größe charakterisiert. Die Mechanik ist der Teil der Physik, in dem es um den Impuls und dessen Ströme geht. Die Elektrizitätslehre beschäftigt sich mit der elektrischen Ladung und mit elektrischen Strömen. Entsprechend kann man auch die reine Wärmelehre definieren als den Teil der Physik, in dem es um die Entropie und um Entropieströme geht. Die Stoffmenge und deren Ströme gehören in die Chemie.

Die Energie ist eine Größe, die für keines dieser Gebiete charakteristisch ist. Sie ist in allen Teilgebieten der Physik gleichermaßen wichtig.

Es ist eine Erfahrung, daß ein Energiestrom stets mit dem Strom einer anderen mengenartigen Größe verknüpft ist. Die Stromstärke der Energie ist dabei zur Stromstärke der anderen Größe proportional. Es gilt also allgemein:

$$P \propto I_X$$

Konkrete Beispiele für diese Beziehung sind

$$P \propto F,$$

die den Energietransport etwa durch einen Treibriemen beschreibt, oder

$$P \propto I,$$

die für elektrische Energietransporte gilt. Man definiert über diese Proportionalitäten die sogenannten energiekonjugierten intensiven Größen:

So ist die elektrische Potentialdifferenz U definiert über

$$P = U \cdot I \tag{1.2}$$

und die Geschwindigkeit kann man definieren über

$$P = \boldsymbol{v} \cdot \boldsymbol{F}. \tag{1.3}$$

Wir werden sehen, daß für thermische Energietransporte die Beziehung

$$P \propto I_S$$

gilt, und daß man die Temperatur T definiert über

$$P = T \cdot I_S. \tag{1.4}$$

Entsprechend ist für chemische Energietransporte

$P \propto I_n$,

und man definiert das chemische Potential μ über

$$P = \mu \cdot I_n. \tag{1.5}$$

Die einheitliche Form der Gleichungen (1.2) bis (1.5) zeigt, daß wir eine Analogie vor uns haben. Die angesprochenen Teilgebiete der Physik haben eine gemeinsame Struktur. Die Analogie besteht darin, daß man bestimmte physikalische Größen aufeinander abbildet. Aus einer Relation, die in einem der Teilgebiete gilt, erhält man eine Relation in einem anderen Teilgebiet, indem man die einander entsprechenden Größen einfach ersetzt. Energie, Energiestromstärke, Ort und Zeit werden dabei nicht mitübersetzt, oder in anderen Worten, sie gehen in sich selbst über. In der zweiten und dritten Spalte von Tabelle 1.1 sind die mengenartigen bzw. intensiven Größen aufgeführt, die gegeneinander ersetzt werden. Die fünfte Spalte zeigt als Beispiel eine Beziehung in ihren verschiedenen analogen Varianten.

Die durch die Gleichungen (1.2) bis (1.5) definierten intensiven Größen spielen eine wichtige Rolle bei Strömungen, die mit "Reibung" in einem allgemeineren Sinn, oder *Dissipation*, verbunden sind. Solche Vorgänge sind

– die mechanische Reibung;

– die "elektrische Reibung", d. h. der Prozeß, der abläuft wenn ein elektrischer Strom durch einen Widerstand fließt;

– der Vorgang bei dem Entropie durch einen Wärmewiderstand fließt;

– Diffusion und chemische Reaktionen, die spontan ablaufen.

Für alle diese Strömungen gilt, daß die mengenartige Größe vom hohen zum niedrigen Wert der entsprechenden intensiven Größe fließt. So fließt bei mechanischen Reibungsvorgängen Impuls stets vom Körper mit der höheren zum Körper mit der niedrigeren Geschwindigkeit.

In elektrischen Widerständen fließt die elektrische Ladung stets vom hohen zum niedrigen elektrischen Potential.

Entropie fließt von Stellen hoher zu Stellen niedriger Temperatur.

Stoffe schließlich diffundieren immer von Stellen hohen zu Stellen niedrigen chemischen Potentials. Außerdem laufen chemische Reaktionen spontan immer in die Richtung abnehmenden chemischen Potentials.

Wenn man irgendeinen dieser Prozesse in die entgegengesetzte Richtung laufen lassen möchte, muß man Energie aufwenden.

Tabelle 1.1. Zuordnung physikalischer Größen zu Teilgebieten der Physik und zur Chemie

	Extensive Größe	Intensive Größe	Stromstärke	$P = \xi \cdot I_X$
Mechanik	Impuls $\boldsymbol{p}$	Geschwindigkeit $\boldsymbol{v}$	Kraft $\boldsymbol{F}$	$P = \boldsymbol{v} \cdot \boldsymbol{F}$
Elektrizitätslehre	elektrische Ladung Q	elektrisches Potential φ	elektrische Stromstärke I	$P = U \cdot I$
Wärmelehre	Entropie S	Temperatur T	Entropiestromstärke I_S	$P = T \cdot I_S$
Chemie	Stoffmenge n	chemisches Potential μ	Stoffstromstärke I_n	$P = \mu \cdot I_n$

Um Impuls von einem Körper niedriger auf einen Körper hoher Geschwindigkeit zu befördern, kann man einen Motor benutzen. Elektrizität bringt man vom niedrigen auf das hohe Potential mit Hilfe einer Batterie oder eines Generators. Entropie pumpt man mit einer Wärmepumpe von der niedrigen zur hohen Temperatur. Und eine chemische Reaktion treibt man in die dem spontanen Antrieb entgegengesetzte Richtung etwa in einer Elektrolysezelle.

Wir sind nun in der Lage zu sagen, um was es in der Thermodynamik geht. Die Thermodynamik ist mehr als nur reine Wärmelehre. Es geht also um mehr als nur die Zusammenhänge zwischen Entropie und Temperatur. Die Thermodynamik befaßt sich mit dem Zusammenspiel von thermischen, chemischen und mechanischen Vorgängen. Die Größen, mit denen wir es zu tun haben werden, sind daher neben der allgegenwärtigen Energie die thermischen Größen Entropie und Temperatur und die chemischen Größen Stoffmenge und chemisches Potential. Die Mechanik tritt in der Thermodynamik meist nicht mit ihren Größen Impuls und Geschwindigkeit auf, sondern mit den Stellvertretern Druck und Volumen.

2. Entropie und Temperatur

2.1 Die Entropie als Wärmemaß

Die Entropie *S* ist eine Größe, für die Nichtphysiker eine sehr gute Anschauung haben und mit der sie intuitiv richtig operieren. Es gibt wahrscheinlich keine andere Größe, bei der der physikalische Begriff mit einem umgangssprachlichen Begriff so gut übereinstimmt: Die meisten umgangssprachlichen Aussagen, in denen das Wort "Wärme" oder "Wärmemenge" vorkommt, bleiben physikalisch korrekt, wenn man diese Wörter durch das Wort "Entropie" ersetzt.

Das Wort "Wärme" hat allerdings heute in der Physik eine andere Bedeutung, nämlich Wärme = TdS, und diese stimmt mit der umgangssprachlichen Bedeutung schlecht überein. Wir werden daher das Wort Wärme nicht in diesem Sinn benutzen.

Im Folgenden sind einige Sätze wiedergegeben, in denen der umgangssprachliche Wärmebegriff vorkommt. Diese Sätze bleiben richtig, wenn man das Wort Wärme durch das Wort Entropie ersetzt. Wir bekommen auf diese Weise ein qualitatives Verständnis für den Entropiebegriff:

Hält man einen Gegenstand, z.B. ein Stück Eisen, über eine Gasflamme, so wird er wärmer, seine Temperatur steigt. In den Gegenstand strömt Wärme (= Entropie) hinein. Je mehr Wärme man in das Eisenstück hineinfließen läßt, desto höher wird seine Temperatur. Nimmt man den Gegenstand von der Flamme weg und packt ihn in Styropor ein, so bleibt die Wärme (= Entropie) in ihm drin. Teilt man ihn in zwei gleich große Teile, so steckt in jedem Teil die Hälfte der Wärme (= Entropie), die im Gegenstand insgesamt enthalten war. Die Wärme (= Entropie) ist also mengenartig. Es gibt eine Wärmedichte (= Entropiedichte).

Bringt man einen warmen Gegenstand in Kontakt mit einem kalten, so fließt Wärme (= Entropie) vom warmen zum kalten, d. h. vom Gegenstand höherer zu dem niedrigerer Temperatur. Die Wärme (= Entropie) fließt umso besser, je größer die Temperaturdifferenz ist. Ob sie gut von einem warmen zu einem kalten Gegenstand fließt, hängt aber auch noch von der Art des Kontakts, der Verbindung, ab. Sind die Gegenstände durch Holz verbunden, so fließt die Wärme (= Entropie) schlechter als wenn sie durch ein Metall verbunden sind. Es gibt also gute und schlechte Wärmeleiter (= Entropieleiter).

Hält man einmal einen Behälter mit Luft und einmal einen gleichgroßen Behälter mit Wasser über eine Flamme, so stellt man fest, daß sich die Luft schneller erwärmt, d. h. schneller eine bestimmte Temperatur erreicht als das Wasser. Man muß also in das Wasser mehr Wärme (= Entropie) hineinstecken, um diese Temperatur zu erreichen. Wasser hat eine größere Wärmekapazität (= Entropiekapazität) als Luft.

Man kann einem "System" auch Wärme (= Entropie) zuführen, ohne daß es sich erwärmt. Läßt man kochendes Wasser auf der Flamme stehen, so fließt dauernd Wärme (= Entropie) in das Wasser hinein. Seine Temperatur erhöht sich nicht mehr, aber dafür wird ständig Wasser verdampft. Der Dampf muß also die Wärme (= Entropie) forttragen. Ein Gramm Dampf enthält also (viel) mehr Wärme (= Entropie) als ein Gramm flüssiges Wasser.

Läßt man einen Gegenstand, den man vorher erwärmt hat, eine Weile stehen (ohne weiter zu heizen), so fließt die Wärme

(= Entropie) aus ihm heraus, sie verteilt sich in der Umgebung. Dabei verdünnt sie sich so stark, daß man nicht mehr erkennt, wo sie sich genau befindet. Trotzdem ist sie irgendwo, sie ist nicht verschwunden im Sinn von "vernichtet", sondern nur verschwunden im Sinn von "versteckt" oder "verstreut".

Man kann Wärme (= Entropie) nicht vernichten, aber man kann sie erzeugen, z. B. in einer Flamme, in einem elektrischen Widerstand oder durch "Reibung".

Um Wärme (= Entropie) zu erzeugen, braucht man Energie. Da wir an die Erhaltung der Energie glauben, schließen wir, daß mit der Wärme (= Entropie), die von einem elektrischen Widerstand wegfließt, auch Energie wegfließt.

2.2 Die Festlegung der Entropieskala

Um eine physikalische Größe zu definieren, muß die Skala der Größe festgelegt werden. Eine solche Festlegung soll es gestatten, Werte der Größe zu bestimmen. Zur Festlegung einer Skala gehört 1. die Angabe der Einheit und 2. ein Vorschrift für die Konstruktion der Vielfachen der Einheit.

Die Definition der Einheit ist im Wesentlichen ein technisches Problem.

Die Festlegung der Vielfachen dagegen berührt die Substanz der Größe. Tatsächlich ist für viele Größen die Definition der Vielfachen ein delikates Problem. Es gibt Fälle, bei denen diese Definition im Laufe der Geschichte der Physik geändert wurde. Die Skala wurde im Laufe der Zeit also verzerrt, oder besser: entzerrt. Ein Beispiel hierfür ist die Temperaturskala.

Wir wollen uns überlegen, wie man Einheit und Skala der Entropie festlegen könnte. Wir beginnen mit der Einheit.

Die Maßeinheit der Entropie ist das Carnot, abgekürzt Ct. Wir wissen, daß man Entropie braucht, um Eis zu schmelzen. Mit 1 Ct schmilzt man bei Normaldruck gerade 0,893 cm^3 Eis. Man hätte also gesetzlich festlegen können:

"1 Carnot ist diejenige Entropiemenge, mit der man bei Normaldruck 0,893 cm^3 Eis schmilzt."

Tatsächlich hat man als gesetzliche Definition ein anderes Verfahren vorgezogen. Dieses Verfahren ist begrifflich etwas komplizierter, gestattet aber eine genauere Festlegung der Einheit. Wir kommen später darauf zurück.

Nun zur Bildung von Vielfachen von Entropiewerten. Für mengenartige Größen ist die Bildung von Vielfachen trivial. Wenn ein System eine Einheit einer mengenartigen Größe enthält, so erhält man zwei Einheiten, indem man einfach ein gleiches System neben das erste setzt.

Zu unterscheiden vom Verfahren zur Festlegung von Einheit und Vielfachen der Werte einer physikalischen Größe sind die praktischen Meßverfahren. Um die Werte einer Größe praktisch zu bestimmen, braucht man ein Verfahren, das nicht zu umständlich ist. So könnte man Entropiemengen zwar im Prinzip dadurch messen, daß man Eis schmilzt und dessen Volumen mißt. Nur ist dieses Verfahren sehr unpraktisch. Warum? Die zu messende Entropie befindet sich in irgendeinem System: einem Behälter oder einem Körper. Von diesem muß man sie in das zu schmelzende Eis übertragen. Es ist aber technisch sehr schwierig, Entropie von einem Körper auf einen anderen zu bringen, ohne dabei zusätzlich neue Entropie zu erzeugen. Es

ist besonders schwierig, wenn sich der Körper, von dem die Entropie entnommen wird, auf einer anderen Temperatur befindet als das Eis. Man muß dann die Entropie behutsam (mit Hilfe einer Wärmekraftmaschine oder einer Wärmepumpe) hinaufpumpen oder herunterlassen. Es gibt ein viel praktischeres Meßverfahren für die Entropie. Dieses macht sich die Erzeugbarkeit der Entropie gerade zu nutze. Wir werden dieses Verfahren später kennenlernen.

2.3 Entropie und Energie, die Festlegung der Temperaturskala

Bevor wir uns der Definition der Temperaturskala zuwenden, müssen wir die Energie- und die Entropiebilanz einiger einfacher Geräte untersuchen.

Abb. 2.1 zeigt einen Tauchsieder. Zunächst die Entropiebilanz: Aus dem Tauchsieder kommt Entropie heraus, es fließt aber keine Entropie hinein. Die Entropie wird im Tauchsieder erzeugt.

Und die Energiebilanz: In den Tauchsieder fließt über das Kabel Energie hinein, und diese muß wieder herauskommen. Die einzige Möglichkeit hierfür ist, daß sie über die äußere Oberfläche zusammen mit der Entropie herauskommt. Man sagt auch, die Energie kommt mit dem Energieträger "elektrische Ladung" in den Tauchsieder hinein und mit dem Energieträger "Entropie" heraus. Wir schließen daraus, daß ein Entropiestrom von einem Energiestrom begleitet ist.

Wir suchen nun den Zusammenhang zwischen Entropiestromstärke I_S und Energiestromstärke P. Da beide Größen Stromstärken mengenartiger Größen sind, muß der Zusammenhang lauten:

$$P \propto I_S \tag{2.1}$$

(Man kann sich etwa vorstellen, man betreibt zwei Tauchsieder nebeneinander. Dann sind sowohl der Energie- als auch der Entropiestrom für beide zusammen doppelt so stark wie für einen allein.)

Wir betrachten als nächstes Entropie- und Energiebilanz eines Wärmemotors, oder einer "Wärmekraftmaschine". Abb. 2.2 zeigt das Flußbild eines Wärmemotors, Abb. 2.3 zeigt den Wärmemotor etwas realistischer.

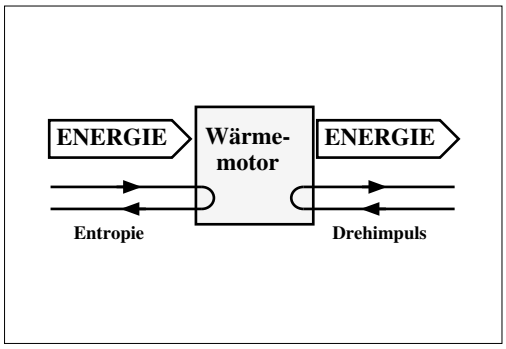
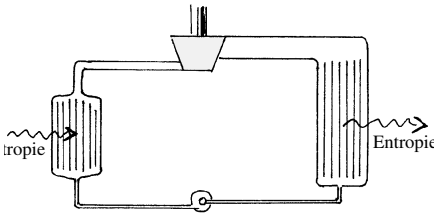


Abb. 2.2. Flußbild eines Wärmemotors

Wärmemotoren werden unter anderem in Kohle- und Kernkraftwerken eingesetzt. In die Maschine fließt Entropie auf hoher Temperatur hinein. Man beschafft sich diese Entropie durch Erzeugung: durch Verbrennung von Kohle oder durch Spaltung von Uran und Plutonium. Die Entropie wird von der Maschine im *Dampferzeuger* aufgenommen. Der Dampf entspannt sich in einer Turbine. Dabei wird er kälter. Im *Kondensator* kondensiert der Dampf, wobei er die ganze vorher aufgenommene Entropie auf niedriger Temperatur wieder abgibt. Diese Entropie wird gewöhnlich an das Wasser eines Flusses abgegeben, manchmal auch – in einem Kühlturm – an die Luft.



Die Entropiestromstärke ist also am Eingang des Wärmemotors so groß wie am Ausgang. Wenn bei realen Maschinen, der Entropiestrom am Ausgang etwas stärker ist als am Eingang, so liegt das an Unvollkommenheiten der Maschine, die man aber im Prinzip beliebig klein machen kann.

Während die Entropie durch die Maschine fließt, gibt die Maschine über die Welle Energie ab. Diese Energie muß in die Maschine hineingekommen sein. Die einzige Möglichkeit hierfür ist, daß die herausfließende Entropie weniger Energie trägt als die hineinfließende.

Die Differenz zwischen dem Energiestrom, der mit der Entropie hineinfließt und dem, der mit der Entropie wieder herausfließt, verläßt die Maschine über die Welle. Hinein- und herausfließender Entropiestrom müssen sich also unterscheiden. Genauer: Der Proportionalitätsfaktor, der die Beziehung (2.1) zu einer Gleichung macht, muß für Ein- und Ausgang verschiedene Werte haben. Er muß von einer Größe abhängen, die an Eingang und Ausgang verschiedene Werte hat. Nun wissen wir, daß der Ausgang der Maschine kälter ist als der Eingang, daß die Temperatur des Ausgangs niedriger ist, als die des Eingangs, welches auch immer die Temperaturskala ist, die man zugrunde legt.

Da wir die Temperaturskala bisher noch nicht definiert haben, legen wir fest: Der Proportionalitätsfaktor, der (2.1) zu einer Gleichung macht, heißt Temperatur. Die Temperatur T wird also definiert als:

$$T = \frac{P}{I_S} \tag{2.2}$$

Um T von der in °C gemessenen Temperatur zu unterscheiden, nennt man diese Größe auch absolute Temperatur.

Die Definition (2.2) ist analog zu der der elektrischen Spannung. Tatsächlich wird die elektrische Spannung definiert als Quotient aus Energiestromstärke und elektrischer Stromstärke. (Diese Tatsache wird oft anders formuliert, etwa: Spannung gleich Energie pro Ladung. Solche Formulierungen sind aber zu unserer Version äquivalent.)

Wir wollen Gleichung (2.2) noch in der Form schreiben, in der man sie sich gewöhnlich merkt:

$$P = T \cdot I_S . \tag{2.3}$$

2.4 Die Einheiten von Temperatur und Entropie

Da die Skalen, und damit die Vielfachen, von Energie und Entropie festliegen, sind mit Gleichung (2.2) auch die Vielfachen der Temperatur festgelegt. Wir hatten aber die Festlegung der Entropie*einheit* zunächst noch aufgeschoben. Wir können nun das Versäumte nachholen. Würde man die Entropieeinheit festlegen, so läge mit Gleichung (2.2) auch die Temperatureinheit fest (denn über die Energieeinheit ist schon in der Mechanik verfügt worden). Tatsächlich verfährt man nun aber umgekehrt: Man legt gesetzlich die Temperatureinheit fest und definiert die Entropieeinheit, das Carnot, über Gleichung (2.2). Die Temperatureinheit ist folgendermaßen definiert:

Die Temperatur von Wasser am “Tripelpunkt” beträgt 273,16 Kelvin.

Der Tripelpunkt ist diejenige Temperatur, bei der festes, flüssiges und gasförmiges Wasser koexistieren. Er ist zur Festlegung der Einheit besonders geeignet, weil keine zusätzlichen Angaben über die Werte anderer Größen gemacht werden müssen. Es muß also nicht etwa gesagt werden: “bei dem und dem Druck”. Wenn Wasser sich am Tripelpunkt befindet, liegt der Druck zwangsläufig fest.

Wir fassen noch einmal das etwas komplizierte Verfahren der Festlegung der Skalen von Entropie und Temperatur zusammen:

Die Vielfachen der Entropie ergeben sich einfach aus der Mengenartigkeit der Größe, die Vielfachen von Temperaturwerten sind über Gleichung (2.2) definiert. Die Einheit der Temperatur ist über den Tripelpunkt des Wassers definiert. Daraus folgt die Entropieeinheit über Gleichung (2.2). Es ist nämlich

1 Ct = 1 J/K.

Noch eine Bemerkung zu dem “krummen” Wert bei der Definition der Temperatureinheit. Man hat diesen Wert gewählt, weil so eine Temperaturdifferenz von 1 Kelvin mit dem früher gültigen ˚C (Grad Celsius) übereinstimmt.

Für die Temperatur des Phasenübergangs zwischen festem und flüssigen Wasser bei Normaldruck (die Temperatur von schmelzendem Eis) ergibt sich 273,15 K. Für den Zusammenhang zwischen Celsiustemperatur ϑ und absoluter Temperatur T gilt demnach

$$\frac{T}{\mathrm{K}} = \frac{\vartheta}{^\circ\mathrm{C}} + 273{,}15$$

2.5 Wärmemotor und Wärmepumpe

Wir können nun die Energiebilanz des Wärmemotors machen. (Die Entropiebilanz ist trivial: Es fließt genausoviel hinein wie heraus.)

Mit der auf der hohen Temperatur T_2 hineinfließenden Entropie (Stromstärke I_S) fließt in die Maschine ein Energiestrom der Stärke

$$P_2 = T_2 \cdot I_S$$

hinein, und mit dem auf der niedrigen Temperatur T_1 herausfließenden Entropie fließt aus der Maschine ein Energiestrom der Stärke

$$P_1 = T_1 \cdot I_S$$

heraus. Netto fließt damit in die Maschine ein Energiestrom der Stärke

$$P = P_2 - P_1 = T_2 \cdot I_S - T_1 \cdot I_S$$

also

$$P = (T_2 - T_1)\, I_S \qquad (2.4)$$

hinein.

Man sieht, daß die Funktionsweise des Wärmemotors der eines Wasserrads ähnlich ist, vergleiche Abb. 2.4 mit Abb. 2.2. Der Entropie entspricht beim Wasserrad das Wasser, oder genauer, die Masse m des Wassers, und was beim Wärmemotor die Temperatur ist, ist beim Wasserrad das Gravitationspotential $g \cdot h$ (g = Ortsfaktor, h = Höhe). Zum Wasserrad hin fließt ein Massenstrom auf großer Höhe, vom Wasserrad weg fließt ein Massenstrom derselben Stärke auf geringerer Höhe. Am Wasserrad geht die Masse von der großen auf die geringe Höhe herunter und gibt dabei Energie ab. Der Energiestrom hat die Stärke:

$$P = P_2 - P_1 = g \cdot h_2 \cdot I_m - g \cdot h_1 \cdot I_m = g(h_2 - h_1)\, I_m$$

Nun zur Wärmepumpe. Die Wärmepumpe tut gerade das Umgekehrte von dem, was ein Wärmemotor macht: Sie befördert Entropie von niedriger Temperatur auf hohe Temperatur. Da die wegfließende Entropie auf der hohen Temperatur mehr Energie trägt als die auf der niedrigen Temperatur hinfließende, braucht die Wärmepumpe eine Energieversorgung. Die Energie, die sie zum Pumpen braucht, ist wieder durch die Gleichung

$$P = (T_2 - T_1)\, I_S$$

gegeben.

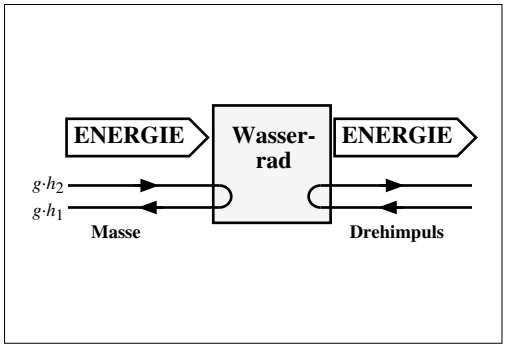


Abb. 2.4. Flußbild eines Wasserrades

In Analogie hierzu existiert auch zum Wasserrad eine Umkehrung: die Wasserpumpe. Und deren Energiebedarf wird durch die Gleichung

$$P = g(h_2 - h_1)\, I_m$$

beschrieben. Abb. 2.5 zeigt die Flußbilder einer elektrischen Wärmepumpe und einer elektrischen Wasserpumpe

2.6 Entropieerzeugung – reversible und irreversible Prozesse

Fließt Elektrizität durch einen elektrischen Widerstand – vom hohen zum niedrigen elektrischen Potential –, so wird der Widerstand warm, es wird Entropie erzeugt, Abb. 2.6. (Siehe auch Abb. 2.1.)

Die zum Widerstand hinfließende Energie muß gleich sein der wegfließenden. Es muß also gelten:

$$(\varphi_2 - \varphi_1) \cdot I = T \cdot I_{S\,\mathrm{erz}} \tag{2.5}$$

Hier ist φ das elektrische Potential, I die elektrische Stromstärke und $I_{S\,\mathrm{erz}}$ die pro Zeit erzeugte Entropie. Wir lesen die Gleichung folgendermaßen: Zum Widerstand fließt Energie hin mit dem Energieträger elektrische Ladung und vom Widerstand weg fließt Energie mit dem Energieträger Entropie. Die Entropie, mit der die Energie den Widerstand verläßt, wurde im Widerstand erzeugt. Wenn $U = \varphi_2 - \varphi_1$, I und T bekannt sind, läßt sich die erzeugte Entropie leicht berechnen:

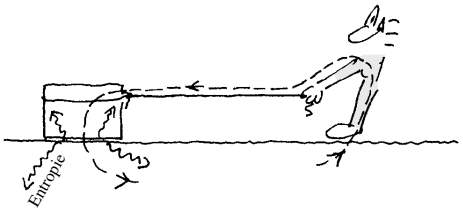
$$I_{S\,\mathrm{erz}} = U \cdot I/T$$

Es ist eine wichtige Erfahrung, daß Entropie nicht vernichtet werden kann. Daraus folgt, daß Prozesse, bei denen Entropie erzeugt wird, nicht rückwärts ablaufen können, sie sind *irreversibel*.

Gleichung (2.3) sagt uns, daß zur Entropieerzeugung Energie gebraucht wird. Man sagt, die zur Entropieerzeugung verbrauchte Energie werde *dissipiert*. Vorgänge, bei denen Entropie erzeugt wird, heißen dissipative Prozesse.

Es gibt einige dissipative Standardprozesse, die bestimmte Gemeinsamkeiten haben. Einer davon ist der gerade diskutierte Prozeß, bei dem ein elektrischer Strom durch einen elektrischen Widerstand fließt.

Ein anderer solcher Standardprozeß ist die mechanische Reibung, Abb. 2.7: Es wird Entropie erzeugt, während Impuls von einem Körper auf einen anderen über einen "Impulswiderstand" fließt, d. h. über die Berührungsfläche zwischen den beiden Körpern. Der Impuls fließt von dem Körper mit der höheren Geschwindigkeit $\boldsymbol{v}_2$ zum Körper mit der niedrigeren Geschwindigkeit $\boldsymbol{v}_1$. Der Energiestrom, der zur Aufrechterhaltung des Vorgangs nötig ist, hat die Stärke



$$P = (\boldsymbol{v}_2 - \boldsymbol{v}_1) \cdot \boldsymbol{F},$$

die Energiebilanz lautet also:

$$\Delta \boldsymbol{v} \cdot \boldsymbol{F} = T \cdot I_{S\,\mathrm{erz}}\,.$$

In Abb. 2.8 ist das Flußbild des Reibungsvorgangs dargestellt.

Abb. 2.9 zeigt einen dritten dissipativen Prozeß. Hier fließt in einer Rutschkupplung Drehimpuls von der Welle mit der höheren zur Welle mit der niedrigeren Winkelgeschwindigkeit. Die Energiebilanz lautet:

$$\Delta\omega \cdot \boldsymbol{M} = T \cdot I_{S\,\mathrm{erz}} .$$

(ω ist die Winkelgeschwindigkeit und $\boldsymbol{M}$ das Drehmoment oder die Drehimpulsstromstärke). Das Flußbild zeigt Abb. 2.10.

Einen Prozeßtyp, den wir erst im nächsten Kapitel betrachten, stellen frei ablaufende chemische Reaktionen dar. Auch hier wird Entropie erzeugt, und auch hierfür läßt sich eine Energiebilanzgleichung formulieren, die dieselbe Form hat, wie die des elektrischen Widerstandes:

$$\Delta\mu \cdot I_n = T \cdot I_{S\,\mathrm{erz}} .$$

Hier ist μ das chemische Potential und I_n der Stoffumsatz (gemessen in mol/s). $\Delta\mu$ ist die Differenz der chemischen Potentiale von Edukten und Produkten.

Alle Prozesse, die wir hier diskutiert haben, haben gemeinsam, daß eine mengenartige Größe über eine Art Widerstand von einer Stelle zu einer anderen fließt. Die entsprechende intensive Größe – elektrisches Potential, Geschwindigkeit, Winkelgeschwindigkeit, chemisches Potential – hat an der ersten Stelle einen höheren Wert als an der zweiten. Die mengenartige Größe fließt also vom hohen Wert der intensiven Größe zum niedrigen.

Wir betrachten schließlich noch einen dissipativen Prozeß, der eine Besonderheit hat. Durch einen Wärmewiderstand, dessen Enden sich auf den unterschiedlichen Temperaturen T_2 und T_1 befinden, fließt ein Entropiestrom vom Ende mit der hohen Temperatur T_2 zum Ende mit der niedrigen Temperatur T_1, Abb. 2.11. Auch hierbei wird Entropie erzeugt. Das bedeutet, daß am kalten Ende mehr Entropie ankommen muß, als am warmen Ende in den Wärmewiderstand hineingeflossen ist. Man kann die Energiebilanz zunächst so formulieren:

$$T_2 \cdot I_{S2} = T_1 \cdot I_{S1}, \qquad (2.6)$$

denn die Stromstärken des hinein- und des herausfließenden Energiestroms müssen gleich sein.

Man sieht an dieser Gleichung sofort, daß die Entropiestromstärke I_{S1} größer sein muß als I_{S2}. Da sich der herausfließende Entropiestrom aus dem hineinfließenden Strom und der im Widerstand pro Zeit erzeugten Entropie zusammensetzt, läßt sich I_{S1} schreiben

$$I_{S1} = I_{S2} + I_{S\,\mathrm{erz}} ,$$

Dies in (2.6) eingesetzt ergibt

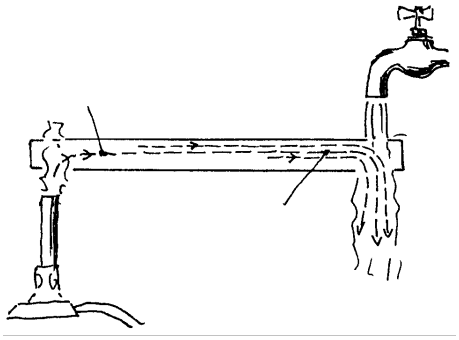
$$(T_2 - T_1) \cdot I_{S2} = T_1 \cdot I_{S\,\mathrm{erz}} .$$

Lassen wir nun bei der Stärke des hineinfließenden Entropiestroms den Index “2” weg, so erhalten wir

$$(T_2 - T_1) \cdot I_S = T_1 \cdot I_{S\,\mathrm{erz}} , \qquad (2.7)$$

d. h. wieder eine Gleichung des Typs von Gleichung (2.5).

Der Vorgang, den Gleichung (2.7) beschreibt, könnte man thermische Reibung nennen. Die Besonderheit des Prozesses besteht darin, daß hier die strömende Größe von derselben Natur ist wie die erzeugte.



2.7 Der Wirkungsgrad

Viele Geräte und Maschinen dienen dem Zweck, Energie von einem Energieträger auf einen anderen "umzuladen". Der Elektromotor bekommt Energie mit dem Energieträger elektrische Ladung und gibt sie ab mit dem Energieträger Drehimpuls. In eine elektrische Wärmepumpe fließt die Energie mit der Elektrizität hinein, und sie verläßt die Maschine mit der Entropie. Man nennt diese Geräte, etwas unzutreffend, Energiewandler. Tatsächlich wird in ihnen gar nichts verwandelt. Die Energie wechselt lediglich ihren Begleiter. Wir ziehen daher den Namen "Energieumlader" vor. Wir sagen, die Energie werde von einem auf einen anderen Träger umgeladen.

Jeder Energieumlader hat Verluste. Die Ursache von Verlusten ist stets Entropieerzeugung. Ein Teil der ankommenden Energie wird dazu verbraucht, oder verschwendet, Entropie zu erzeugen. Nach Gleichung (2.3) wird zur Entropieerzeugung Energie gebraucht.

Der Transport irgendeiner mengenartigen Größe ist im Allgemeinen auch mit Entropieerzeugung verbunden. Auch hierfür wird Energie gebraucht, und auch diese ist als Verlust zu verbuchen.

Energie geht also immer verloren, wenn Entropie erzeugt wird. Die Devise "Spare Energie" kann man also ersetzen durch "Vermeide Entropieerzeugung".

Tatsächlich läßt sich jede Aufgabe, bei deren Erledigung Entropie erzeugt wird, auch durch einen Prozeß lösen, der ohne Entropieerzeugung abläuft. Das bedeutet, daß es keinen physikalischen Grund dafür gibt, daß wir überhaupt Energie verbrauchen. Im Prinzip könnten alle Produktions- und Transportleistungen ohne Energieaufwand bewältigt werden. Es ist technisch wichtig, ein Gerät, eine Maschine, eine Transportvorrichtung daraufhin zu beurteilen, ob viel Energie verschwendet wird. Wir definieren daher einen Wirkungsgrad η der entsprechenden Vorrichtung.

Zur Definition des Wirkungsgrades vergleicht man die zu beurteilende Maschine mit einer anderen Maschine, die dasselbe leistet, dabei aber keine Entropie erzeugt, also mit einer perfekten, idealen Maschine. Bei gleicher Leistung, worin diese auch bestehen mag, sei der Energieverbrauch der realen Maschine P_{real} und der der idealen Maschine P_{ideal}. Als Wirkungsgrad definieren wir

$$\eta = \frac{P_{\text{ideal}}}{P_{\text{real}}} \tag{2.8}$$

Die Definition ist so beschaffen, daß sich für jedes Gerät, in dem keine Entropie erzeugt wird, der Wirkungsgrad $\eta = 1$ ergibt.

Wir wollen den Wirkungsgrad eines notorischen Energieverschwenders, der Elektroheizung, berechnen. Die Leistung, die die Heizung erbringen soll, ist ein bestimmter Entropiestrom I_S auf einer bestimmten Temperatur T_2. Falls die Heizung zum Heizen eines Hauses verwendet wird, ist $I_S$die Stärke des Entropiestroms, der das Haus durch die Wärmelecks verläßt. T_2 ist die Temperatur im Innern des Hauses.

Die reale Elektroheizung braucht hierfür einen Energiestrom von

$$P_{\text{real}} = T_2 \cdot I_S$$

Eine reversibel arbeitende Maschine zur Heizung des Hauses wäre eine Wärmepumpe, die die benötigte Entropie von außerhalb des Hauses ins Haus hineinpumpt. Wir nennen die Außentemperatur T_1. Der Energieverbrauch der Wärmepumpe ist (siehe Abschnitt 2.5)

$$P_{\text{ideal}} = (T_2 - T_1)\, I_S.$$

Für den Wirkungsgrad (2.8) der Elektroheizung ergibt sich damit:

$$\eta = \frac{P_{\text{ideal}}}{P_{\text{real}}} = \frac{(T_2 - T_1) I_S}{T_2 \cdot I_S} = \frac{T_2 - T_1}{T_2}$$

Es ist interessant, daß sich der Wirkungsgrad allein durch zwei Temperaturen ausdrücken läßt. Die Tatsache, daß es sich um eine Widerstandheizung bzw. eine Wärmepumpe handelt, kommt in der Beziehung gar nicht mehr zum Ausdruck. Tatsächlich ergibt sich dieselbe Gleichung für jede andere Heizung, bei der die ganze benötigte Entropie durch Erzeugung gewonnen wird. Wegen seiner universellen Bedeutung hat dieser Ausdruck einen eigenen Namen bekommen. Man nennt den Ausdruck

$$\eta = \frac{T_2 - T_1}{T_2} \qquad (2.9)$$

den Carnot-Faktor.

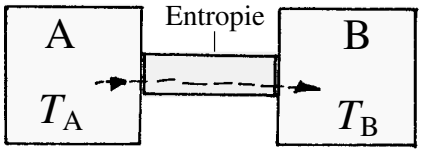


Abb. 2.12. Zwischen den beiden Körpern stellt sich thermisches Gleichgewicht ein.

2.8 Das thermische Gleichgewicht

Wenn Entropie über einen Wärmeleiter von einem Körper A höherer Temperatur in einen Körper B niedrigerer Temperatur fließt, so nimmt die Temperatur T_A ab und die Temperatur T_B zu, Abb. 2.12:

Die beiden Temperaturen gleichen sich an. Schließlich wird

$$T_A = T_B.$$

Wenn dieser Zustand erreicht ist, ist kein Antrieb für den Entropiestrom mehr vorhanden, die Entropie hört auf zu fließen. Man nennt diesen Zustand *thermisches Gleichgewicht*.

Er ist analog zu anderen Gleichgewichtszuständen. Impulsgleichgewicht stellt sich ein, wenn zwei aneinander reibende Körper A und B dieselbe Geschwindigkeit erreichen, Abb. 2.13, d. h. wenn

$$v_A = v_B.$$

Elektrisches Gleichgewicht stellt sich ein zwischen zwei Kondensatoren, die über einen Widerstand miteinander verbunden sind, Abb. 2.14. Im elektrischen Gleichgewicht ist

$$U_A = U_B.$$

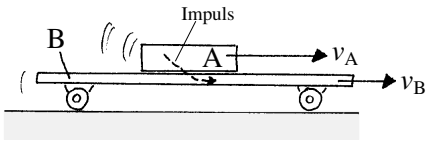


Abb. 2.13. Zwischen den beiden Körpern stellt sich Impulsgleichgewicht ein.

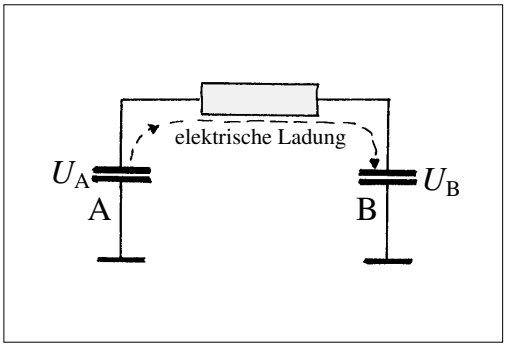


Abb. 2.14. Zwischen den beiden Kondensatoren stellt sich elektrisches Gleichgewicht ein.

2.9 Die Messung von Temperatur und Entropie

2.9.1 Die Messung der Temperatur

Zur Messung der Temperatur eignen sich diejenigen Effekte, bei denen mechanische, elektrische oder optische Größen von der Temperatur abhängen, z. B.

- die thermische Ausdehnung eines Festkörpers: Bimetallstreifen (Verwendung in Thermostaten);
- die thermische Ausdehnung einer Flüssigkeit: Quecksilberthermometer;
- die thermische Ausdehnung von Gasen: Gasthermometer;
- der thermoelektrische Effekt: ein Entropiestrom ist an einen Strom geladener Teilchen gekoppelt; bei offenem Stromkreis kann der Teilchenstrom nicht fließen, und eine Temperaturdifferenz verursacht eine Differenz des elektrochemischen Potentials (siehe S. 30 im Skriptum zur Physik II);
- der elektrische Widerstand eines Materials ist temperaturabhängig: bei Metallen nimmt der Widerstand mit T zu, bei Halbleitern ab;
- jeder Körper gibt elektromagnetische Strahlung ab; das Spektrum der Strahlung ist von der Temperatur abhängig: Strahlungspyrometer;
- Manche Stoffe ändern beim Überschreiten einer bestimmten Temperatur ihre Farbe.

Bei den meisten Temperaturmeßverfahren wird das Meßinstrument mit dem System Y, dessen Temperatur bestimmt werden soll, ins thermische Gleichgewicht gebracht: Durch eine entropieleitende Verbindung ermöglicht man einen Entropiefluß von Y zum Meßgerät. Die Entropie fließt solange, bis Meßinstrument und System Y dieselbe Temperatur haben. Die Entropiekapazität des Meßinstruments muß klein sein gegen die von Y. Außerdem soll das Meßinstrument kein thermisches Leck haben, sonst kommt der Entropiefluß zwischen Y und Meßinstrument nie zum Stillstand. Analoge Bemerkungen gelten für die Messung anderer intensiver Größen.

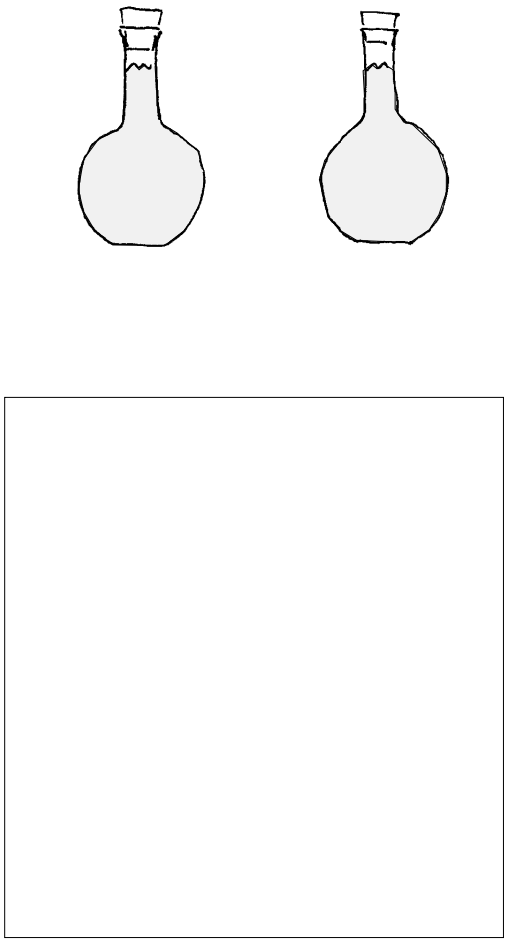


Abb. 2.16. (a) Messung von elektrischer Ladung. Die zu messende Ladung wird auf das geeichte Elektrometer übertragen. (b) Messung von Entropie. Die zu messende Entropie wird wird auf das geeichte Entropiemeßgerät übertragen.

2.9.2 Die Messung der Entropie

Daß Entropie erzeugt werden kann, erschwert ihre Messung, wenn man Verfahren anwendet, die analog sind zu Verfahren, die man zur Messung von Erhaltungsgrößen, etwa der elektrischen Ladung, einsetzt. Im Grunde erleichtert es aber die Messung, da man Methoden verwenden kann, die bei Erhaltungsgrößen nicht möglich sind.

Wir nehmen im Folgenden an, daß wir nicht die gesamte in einem System enthaltene Entropie messen wollen, sondern nur den Betrag, um den sich der Entropieinhalt des Systems in zwei gegebenen Zuständen unterscheidet. Die Meßaufgabe laute also z. B.: Wieviel mehr Entropie enthält eine bestimmte Flüssigkeitsmenge X bei 80˚C als bei 20°C, Abb. 2.15?

Verfahren ohne Entropieerzeugung

Wir orientieren uns an der Messung von elektrischer Ladung. Man leitet die zu messende Ladungsmenge auf ein Elektrometer, Abb. 2.16a. Das Elektrometer ist geeicht, d. h. der Zusammenhang zwi-

schen Ausschlag und Ladung ist bekannt. Entsprechend kann man eine zu messende Entropiemenge in einen mit Wasser gefüllten Behälter leiten, Abb. 2.16b. Das Wasser dehnt sich aus. Das Steigrohr ist geeicht, d. h. der Zusammenhang zwischen Steighöhe und Entropieinhalt des Wassers ist bekannt. Das Verfahren ist aber sehr unpraktisch, denn im Allgemeinen befindet sich die Entropie, die man messen möchte, in einem System, dessen Temperatur einen anderen Wert hat als die des geeichten Wasserbehälters. Befindet sich das System auf einer höheren Temperatur als das Meßgerät, so kann man zwar die zu messende Entropiemenge mit einem Wärmeleiter übertragen. Dabei wird aber zusätzliche Entropie erzeugt, und das Meßgerät zeigt zu viel an. Befindet sich das System auf niedrigerer Temperatur als das Meßgerät, so fließt die Entropie gar nicht in das Meßgerät hinein. Man muß also in jedem Fall zwischen System und Meßgerät eine Wärmepumpe oder einen Wärmemotor einbauen, so daß die Entropie auf die Temperatur des Meßgeräts gebracht wird. Dieses Verfahren ist so unpraktisch und ungenau, daß man es nicht anwendet.

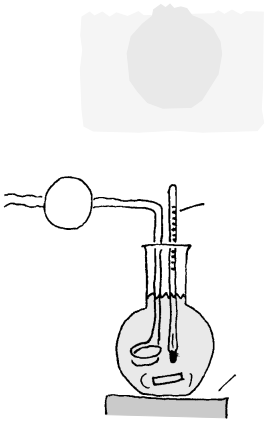


Abb. 2.17. Man läßt die zu messende Entropie aus dem System herausfließen (a) und erzeugt dann denselben Betrag neu (b).

Verfahren mit Entropieerzeugung

Mit diesem Verfahren kann man nicht die Menge von bereits vorhandener Entropie bestimmen. Stattdessen transportiert man die Entropie, deren Wert man bestimmen will, in die Umgebung und erzeugt dann den gleichen Betrag neu.

In unserem konkreten Fall werden wir aus unserer Flüssigkeit X, die sich auf 80 °C befindet, zunächst die ganze zu messende Entropie wegfließen lassen: Wir kühlen die Flüssigkeit auf 20 °C ab, Abb. 2.17a. Dann erzeugen wir die Entropie neu und messen dabei den zufließenden Energiestrom und die Temperatur, Abb. 2.17b. Die Stärke P des Energiestroms und die Stärke I_s des Entropiestroms, die aus dem Heizwiderstand herausfließen, sind verknüpft über

$$P = T \cdot I_S .$$

Die Temperatur ist (dank dem Rührwerk) überall in der Flüssigkeit dieselbe. Es wird solange Energie zugeführt, bis die Temperatur von (273,15 + 20) K auf (273,15 + 80) K angestiegen ist. Die dabei zugeführte, im Heizwiderstand erzeugte Entropie ist

$$S = \int_{t(20^\circ C)}^{t(80^\circ C)} I_S(t)dt = \int_{t(20^\circ C)}^{t(80^\circ C)} \frac{P(t)}{T(t)} dt$$

2.10 Der erste und der zweite Hauptsatz

Aussagen darüber, ob eine mengenartige physikalische Größe erhalten ist oder nicht, wurden historisch häufig als wichtige physikalische Gesetze, wenn nicht sogar als die wichtigsten, aufgefaßt. Das äußert sich darin, daß diese Sätze oft einen eigenen, manchmal recht prätentiöse Namen haben.

Newtonsche Axiome:

Impuls kann weder erzeugt noch vernichtet werden.

Erster Hauptsatz:

Energie kann weder erzeugt noch vernichtet werden.

Zweiter Hauptsatz:

Entropie kann zwar erzeugt, aber nicht vernichtet werden.

Diese Namen deuten darauf hin, daß die Entdeckung des jeweiligen Satzes sehr mühsam war. Der Grund für diese Schwierigkeit ist wahrscheinlich, daß die Mengenartigkeit dieser Größen zunächst nicht erkannt wurde. So trägt der Satz von der Erhaltung der elektrischen Ladung z. B. keinen eigenen Namen, da man zuerst die Mengenartigkeit der Ladung (= Elektrizität) erkannte, und kurz darauf die Erhaltung entdeckte (Franklin 1747). Ähnlich steht es mit der Stoffmenge. Ihre Mengenartigkeit war von Anfang an klar, und ihre Nichterhaltung war so offensichtlich, daß man kein Bedürfnis verspürte, sie in einem gesonderten Lehrsatz zum Ausdruck zu bringen.

2.11 Entropieinhalt am absoluten Nullpunkt

Versucht man, mit einer sehr guten Wärmepumpe einem Körper immer mehr Entropie zu entziehen, so stellt man zweierlei fest:

- Man kommt der Temperatur 0 K beliebig nahe, kann sie aber nicht unterschreiten.
- Bei dieser Temperatur fördert die Pumpe keine Entropie mehr.

Man schließt daraus, daß, in dem Maße wie man sich der Temperatur 0 K nähert, der Entropieinhalt gegen Null geht. Es gilt also:

$T \to 0$ genau dann, wenn $S \to 0$.

In Worten: Absolut kalte Körper enthalten keine Entropie.

Es gibt aber Fälle, in denen dieser Satz scheinbar verletzt ist. Kühlt man flüssige Gläser schnell ab, so geben sie weniger Entropie ab, als wenn man sie langsam abkühlt. Beim schnellen Abkühlen scheint Entropie eingeforen oder eingeschlossen zu werden.

Wir werden diesen Vorgang später so erklären: das Glas läßt sich in Teilsysteme zerlegen, und eins dieser Teilsysteme kommt bei zu schnellem Abkühlen nicht ins thermische Gleichgewicht mit dem Rest. Obwohl ein Thermometer anzeigt, daß $T \to 0$ geht, nehmen sowohl S als auch T dieses Teilsystems nicht mehr ab. Das Gesamtsystem hat also zwei voneinander verschiedene Temperaturen.

Man kann die Erscheinung auch so beschreiben: Die Entropie ist unbeweglich geworden, ähnlich wie es auch unbewegliche elektrische Ladung gibt.

2.12 Die Entropiekapazität

Ob ein System viel oder wenig Entropie enthält, erkennt man an verschiedenen Eigenschaften, genauer, an den Werten verschiedener anderer physikalischer Größen. Insbesondere wächst der Entropieinhalt mit zunehmender Temperatur. Wir nennen die Entropiezunahme pro Temperaturzunahme die Entropiekapazität C_s eines Systems:

$$C_S = \frac{\Delta S}{\Delta T}$$

Diese Größe ist gebildet in Analogie zur elektrischen Kapazität

$$C_Q = \frac{Q}{U}$$

und zur Masse, die man auch als Impulskapazität interpretieren kann

$$C_p \equiv m = \frac{p}{v}$$

Im Unterschied zu C_Q und C_p definiert man allerdings C_S nicht als Quotienten, sondern als Differentialquotienten aus extensiver und intensiver Größe.

Wir wenden uns nun einem Problem zu, das einem normalerweise nur bei der Entropiekapazität begegnet. Die Entropie eines Systems hängt selbstverständlich nicht nur von T ab, sondern auch noch von anderen unabhängigen Variablen, z. B. vom Volumen V und der Stoffmenge n. Es ist also:

$S = S(T, V, n)$.

Man kann aber bei demselben System andere unabhängige Variablen wählen, z. B. T, p und n. S ist eine andere Funktion dieser Variablen T, p und n. Will man nun – rechnerisch oder experimentell – die Entropiekapazität bestimmen, das heißt, fragt man nach der Änderung des Entropieinhalts bei einer Temperaturerhöhung, so muß man entscheiden, was mit den anderen Variablen bei diesem Prozeß geschehen soll. Es wird einem am natürlichsten erscheinen, während der Temperaturerhöhung Volumen und Stoffmenge unverändert zu lassen.

Die Entropiekapazität, die man so bestimmt, ist

$$\frac{\partial S(T,V,n)}{\partial T}$$

Um zu betonen, daß das Volumen konstant ist, bezeichnen wir diese Größe mit $C_S{}^V$. Daß auch n konstant gehalten wird, ist eine stillschweigende Vereinbarung und wird in dem Symbol nicht zum Ausdruck gebracht.

Es ist also

$$C_S{}^V = \frac{\partial S(T,V,n)}{\partial T}$$

Manchmal ist auch eine Entropiekapazität nützlich, die man durch Temperaturänderung bei konstantem Druck bestimmt:

$$C_S{}^p = \frac{\partial S(T,p,n)}{\partial T}$$

Wir betonen, daß es sich bei $S(T,V,n)$ und $S(T,p,n)$ um unterschiedliche Funktionen handelt.

Bei der elektrischen Kapazität könnte man ganz analoge Unterscheidungen treffen. Abb. 2.18 zeigt einen "Kondensator" der aus zwei Kugeln besteht. Wir können die Ladung Q wahlweise schreiben als Funktion der Variablen U und x (Abstand Kugeln): $Q = Q(U, x)$ oder als Funktion von U und F (Impulsstrom von einer zur anderen Kugel): $Q = Q(U, F)$.

Entsprechend kann man zwei Kapazitäten bilden

$$C_Q{}^x = \frac{\partial Q(U,x)}{\partial U} \quad \text{und} \quad C_Q{}^F = \frac{\partial Q(U,F)}{\partial U}$$

Um $C_Q{}^F$ zu messen, muß man beim Laden des Kondensators den Abstand x so vergrößern, daß F konstant bleibt. Dieser Fall hat aber kein praktisches Interesse. Wenn man von der (elektrischen) Kapazität einer Anordnung spricht, meint man immer, daß die Geometrie der Anordnung beim Ändern der Spannung erhalten bleibt.

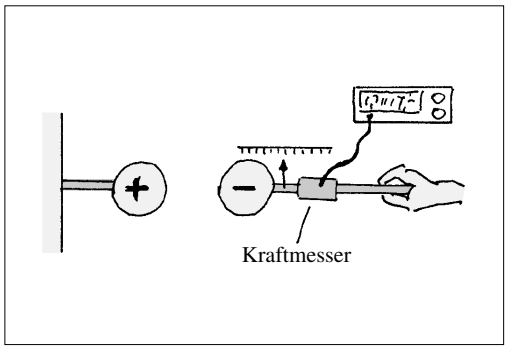


Abb. 2.18. Man kann beim Laden des Kondensators entweder den Abstand oder die Kraft konstant halten.

Stoff	c_S^p (Ct · mol^{-1} · K^{-1})	c_S^V (Ct · mol^{-1} · K^{-1})	
Kalium	0,099		bei 20 °C
Eisen	0,087		
Silber	0,086		
Blei	0,091		
Wasser	0,256		
Benzol	0,450		
Helium	0,077	0,046	bei 0 °C
Luft	0,107	0,076	
Wasserstoff	0,104	0,074	
CO_2	0,101	0,092	

Tabelle 2.1. Molare Entropiekapazitäten

In der Thermodynamik verwendet man gern stoffmengenbezogene Größen. Wir kennzeichnen sie durch ein "Dach" über dem Größensymbol. Für homogene Systeme hängt eine mengenbezogene Größe nur von intensiven und anderen mengenbezogenen Größen ab. Daher ist die Entropie pro Menge:

$$\hat{S} = \hat{S}(T, \hat{V}) \quad \text{oder} \quad \hat{S} = \hat{S}(T, p)$$

Eine dritte Variable taucht nicht mehr auf, denn die Menge pro Menge ist gleich 1.

Wir definieren also Entropiekapazitäten pro Stoffmenge

$$c_S{}^V = \frac{C_S{}^V}{n} = \frac{1}{n}\frac{\partial S(T,V,n)}{\partial T} = \frac{\partial \hat{S}(T,\hat{V})}{\partial T} \tag{2.10}$$

$$c_S{}^p = \frac{C_S{}^p}{n} = \frac{1}{n}\frac{\partial S(T,p,n)}{\partial T} = \frac{\partial \hat{S}(T,p)}{\partial T} \tag{2.11}$$

Die Werte von c_S und $c_S{}^V$ sind für einige Stoffe in Tabelle 2.1 wiedergegeben. Diese molaren Entropiekapazitäten hängen nicht von der Größe des Ausschnitts aus einem System ab, den man betrachtet, sondern nur noch von lokalen Größen: intensiven Größen und stoffmengenbezogenen (= molaren) Größen. Auf ihre Temperaturabhängigkeit kommen wir später zu sprechen.

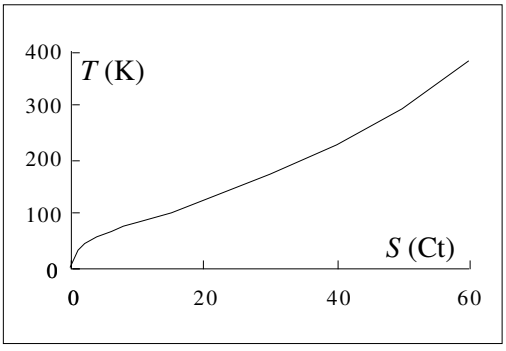


Abb. 2.19. Temperatur über der Entropie für 100 g Kupfer

Statt der Entropiekapazitäten wird in Tabellen gewöhnlich das Produkt $c_S \cdot T$ angegeben, das, von der Dimension her, eine Energiekapazität darstellt. Man nennt diesen Ausdruck molare Wärmekapazität und bezeichnet ihn mit c_V bzw. c_p, also

$$c_V = c_S{}^V \cdot T \text{ und } c_p = c_S{}^p \cdot T$$

Achtung: Es ist falsch zu sagen, ein System enthalte Wärme, wenn man das Wort Wärme im traditionellen Sinn benutzt, denn TdS ist keine mengenartige Größe. Daher ist die Bezeichnung Wärmekapazität etwas irreführend.

Abb. 2.19 zeigt den Verlauf der Temperatur über der Entropie für Kupfer. Er ist typisch für alle Stoffe, solange kein Phasenübergang stattfindet.

Stoff	σ_S(Ct · K^{-1} · s^{-1} · m^{-1})	λ(J · K^{-1} · s^{-1} · m^{-1})
Silber	1,54	420
Kupfer	1,43	390
Eisen	0,29	79
Blei	0,132	36
Glas	0,003 7	1,0
Wasser	0,000 9	0,25
Ethylalkohol	0,000 66	0,18
Styropor	0,000 13	0,035
Luft	0,000 088	0,025

Tabelle 2.2. Entropie- und Wärmeleitfähigkeit

2.13 Die Entropieleitfähigkeit

Fließt Entropie durch ein materielles Medium, so wird Energie dissipiert, es wird (zusätzliche) Entropie erzeugt, Abb.2.20. Damit die Entropie überhaupt fließt, ist ein Temperaturgefälle notwendig.

Das Temperaturgefälle kann als Antrieb des Entropiestroms interpretiert werden. Wir betrachten einen Abschnitt eines Wärmeleiters, der so kurz ist, daß die in diesem Abschnitt erzeugte Entropie hinreichend klein ist gegen die durch ihn hindurchfließende, Abb. 2.16. Die Erfahrung zeigt, daß

$$I_S \propto \frac{T_2 - T_1}{\Delta x}$$

Differentiell geschrieben lautet die Beziehung

$$I_S \propto \text{grad } T.$$

I_S hängt selbstverständlich von der Querschnittsfläche A des Wärmeleiters und vom Material ab. Wir schreiben daher

$$I_S = \sigma_S \cdot A \cdot |\text{grad } T|$$

und nennen σ_s die Entropieleitfähigkeit. Die Entropiestromdichte wird hiermit

$$\boldsymbol{j}_S = -\sigma_S \cdot \text{grad } T \qquad (2.12)$$

In Tabellen wird gewöhnlich die “Wärmeleitfähigkeit”
$\lambda = \sigma_S \cdot T$
angegeben.

Multipliziert man Gleichung (2.12) mit T, so erhält man

$$T \cdot \boldsymbol{j}_S = -T \cdot \sigma_S \cdot \text{grad } T = -\lambda \cdot \text{grad } T$$

Mit $T \cdot \boldsymbol{j}_S = \boldsymbol{j}_E$ erhält man die Energiestromdichte

$$\boldsymbol{j}_E = -\lambda \cdot \text{grad } T \qquad (2.13)$$

σ_S ist (wie auch λ, aber auch wie die elektrische Leitfähigkeit und die Impulsleitfähigkeit) von der Temperatur abhängig.

In Tabelle 2.2 sind die Werte von σ_S und λ für einige Stoffe wiedergegeben.

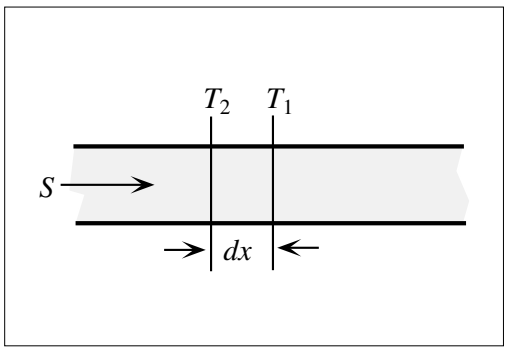


Abb. 2.20. Die Entropie fließt von links nach rechts.

Wir wollen uns nun noch eine Differentialgleichung beschaffen, die es gestattet, Temperaturverteilungen zu berechnen. Zur Herleitung betrachten wir ein eindimensionales Problem: einen Wärmeleiter, dessen Temperatur sich nur in der x-Richtung ändert, Abb. 2.20. Wir schneiden in Gedanken eine Scheibe quer zur x-Richtung aus dem Wärmeleiter aus und machen für diese Scheibe die Energiebilanz. Die zeitliche Änderung dE/dt im Innern der Scheibe ist gleich der Differenz der Stärken des links hinein- und des rechts herausfließenden Energiestroms:

$$\frac{dE}{dt} = -[P(x+dx) - P(x)] \tag{2.14}$$

Mit Hilfe von $dE = c \cdot n \cdot dT$ drücken wir die linke Seite durch die zeitliche Temperaturänderung aus:

$$\frac{dE}{dt} = c \cdot n \cdot \frac{\partial T}{\partial t} = c \cdot \rho_n \cdot A dx \cdot \frac{\partial T}{\partial t}$$

Hier ist c die molare Wärmekapazität, n die Stoffmenge und ρ_n die Stoffmengendichte. Die rechte Seite von Gleichung (2.14) läßt sich schreiben

$$-\frac{dP}{dx}dx = -A dx \cdot \frac{d j_E}{d x} = A dx \cdot \lambda \cdot \frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)$$
$$= A dx \cdot \lambda \cdot \frac{\partial^2 T}{\partial x^2}$$

Hier wurde zuerst $P = j_E \cdot A$ und dann $j_E = -\lambda \cdot \partial T/\partial x$ ersetzt. Damit ergibt sich für Gleichung (2.14):

$$c \cdot \rho_n \cdot A dx \cdot \frac{\partial T}{\partial t} = A dx \cdot \lambda \cdot \frac{\partial^2 T}{\partial x^2}$$

oder

$$\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} - \frac{c \cdot \rho_n}{\lambda} \cdot \frac{\partial T}{\partial t} = 0$$

Die dreidimensionale Rechnung hätte ergeben:

$$\Delta T - \frac{c \cdot \rho_n}{\lambda} \cdot \dot{T} = 0$$

Mit $c = T \cdot c_S$ und $\lambda = T \cdot \sigma_S$ kann man auch schreiben:

$$\Delta T - \frac{c_S \cdot \rho_n}{\sigma_S} \cdot \dot{T} = 0$$

Die Gestalt dieser Differentialgleichung ist dieselbe wie die der Schrödingergleichung für ein freies Teilchen

$$-(\hbar^2/2m)\Delta\psi = i\,\hbar\,(\partial\psi/\partial t)$$

Im stationären Zustand ist $\partial T/\partial t = 0$, also

$$\Delta T = 0.$$

Beispiel: Die Temperaturen T_1 und T_2 der Enden eines Metallstabes werden zeitlich konstant gehalten. Da $\partial T/\partial t = 0$ und die Anordnung eindimensional ist, ergibt sich

$$\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} = 0$$

Daraus folgt

$$\frac{\partial T}{\partial x} = \text{const}$$

Der Temperaturverlauf ist also linear.

Die bisher untersuchten Entropieströme wurden durch einen Temperaturgradienten angetrieben. Wir nennen sie *konduktive* Ströme.

Es gibt auch Strömungen, bei denen ein Strom I_X durch einen Strom I_Y mitgenommen wird. Die gesamte Strömung wird allein durch den Gradienten der zu Y gehörenden intensiven Variable angetrieben. Den mitgenommenen Strom I_X nennen wir einen *konvektiven* Strom. Der Entropiestrom im Rohr einer Zentralheizung z. B. ist ein konvektiver Entropiestrom. Zur Übertragung großer Entropiemengen sind konduktive Entropieströme ungeeignet. Wie dick müßten die Leitungen einer Zentralheizung sein, wenn man die Entropie konduktiv durch Kupferstäbe schicken wollte? Auch der Wärmehaushalt der Erde wird im Wesentlichen mit konvektiven Strömen bewältigt. Auf einen anderen Stromtyp, eine Art Suprastrom, kommen wir später noch zu sprechen: die Entropieübertragung mit elektromagnetischer Strahlung.

2.14 Zur Geschichte des Wärmebegriffs

Bis etwa 1840 nannte man das Wärme, was die Physiker heute Entropie, und was Nichtphysiker auch heute noch Wärme nennen. Dieser Wärmebegriff etablierte sich in der Physik im Laufe des 18. Jahrhunderts. Die ersten wichtigen Beiträge verdanken wir dem Chemiker und Arzt Joseph Black (1728-1799). Er erkannte die Wärme als mengenartig und unterschied sie von der damals bereits bekannten Temperatur. Black führte auch die Größe Wärmekapazität ein, nämlich die Größe dS/dT, die heute Entropiekapazität heißt.

Der nächste entscheidende Schritt wurde von Sadi Carnot (1796-1832) getan. In seiner Schrift "Réflexions sur la puissance motrice du feu" (1824) vergleicht er einen Wärmemotor mit einem Wasserrad. Wie Wasser Arbeit leistet, wenn es aus größerer Höhe über ein Wasserrad auf ein niedrigeres Niveau hinunterfließt, so leistet Wärme ("calorique" oder "chaleur") Arbeit, wenn sie in einer Wärmekraftmaschine von höherer zu niedrigerer Temperatur gelangt. Carnot verknüpft also, in moderner Sprache ausgedrückt, Entropie und Energie. Von der Entropie hatte er, wie Black, eine mengenartige Vorstellung, von der Energie wohl noch nicht. Tatsächlich wurde die Energie als eigene Größe, und als Erhaltungsgröße, erst 20 Jahre später eingeführt (ihre Mengenartigkeit hat sich bis heute noch nicht etabliert).

Als um die Jahrhundertmitte die Erhaltungsgröße Energie entdeckt wurde, schloß man, Carnots Arbeiten seien falsch und man bezeichnete als Wärme eine sogenannte "Form" der Energie. Damit war "Wärme" nicht mehr der Name einer physikalischen Größe, sondern eines Gebildes der Form ξdX, also einer sogenannten Differentialform, genauso übrigens wie "Arbeit". Kurze Zeit später wurde die Entropie durch Rudolf Clausius (1822-1888) neu erfunden. Clausius' Konstruktion der Entropie ist zwar geistreich, leider aber auch sehr unanschaulich. Diese Konstruktion, zusammen mit der Vertauschung der Namen, sind der Grund dafür, daß noch heute die Entropie als eine der abstraktesten physikalischen Größen gilt.

Es bleiben noch zwei wichtige Namen zu erwähnen. Gibbs (1839-1903) hat der Thermodynamik eine Form gegeben, in der sie weit mehr zu beschreiben gestattet, als was man einfach Wärmelehre nennt. Die Analogien, die in dieser Vorlesung immer wieder ausgenutzt werden, beruhen auf den Gibbsschen Arbeiten.

Boltzmann (1844-1906) versuchte, die Thermodynamik auf die Mechanik zurückführen, indem er thermische Erscheinungen durch die Bewegung kleiner Teilchen erklärte. Temperatur und Entropie bekamen eine mechanische Deutung. Dazu mußte er die statistische Physik erfinden. Deren Bedeutung geht weit über die zu ihrer Herleitung benutzten mechanischen Modelle hinaus.

3. Stoffmenge und chemisches Potential

3.1 Stoffe und Grundstoffe

Wie man den Ort eines Punktes im Raum durch drei Koordinatenwerte in einem räumlichen Bezugssystem beschreibt, so charakterisiert man einen Stoff durch seine Koordinaten in einem stofflichen Bezugssystem. Den Koordinatenachsen sind Grundstoffe zugeordnet. Der Wert einer Koordinate X_i des Stoffes S gibt die Menge des Grundstoffs *i* an, die in S enthalten ist. In Abb. 3.1 ist eine bestimmte Kochsalzlösung durch einen Punkt in einem m_{Wasser} - m_{Kochsalz} - Koordinatensystem dargestellt. (Wir benutzen hier die Masse als Mengenmaß.) Die Werte aller anderen Koordinaten, z. B. m_{Eisen} oder m_{Alkohol} sind Null. In diesem Koordinatensystem lassen sich alle Mischungen aus Wasser und Kochsalz darstellen, vom reinen Wasser bis zum reinen Kochsalz.

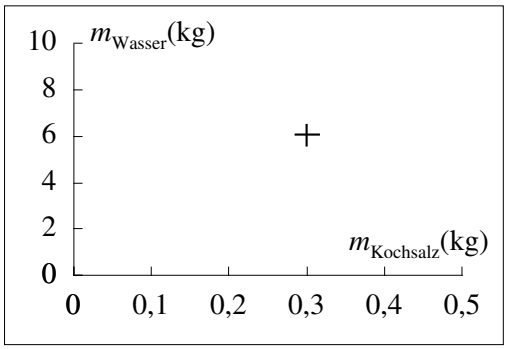


Abb. 3.1. Eine bestimmte Kochsalzlösung als Punkt in einem m_{Wasser} - m_{Kochsalz}- Koordinatensystem

Man kann dieselbe Stoffmannigfaltigkeit "Kochsalzlösung" auch in einem anderen Koordinatensystem beschreiben, das man aus dem ersten durch Linearkombination erhält, Abb. 3.2. In diesem muß man allerdings auch negative Stoffmengen zulassen. Reines Wasser z. B. "besteht" aus einmolarer Kochsalzlösung und einer negativen Menge Kochsalz.

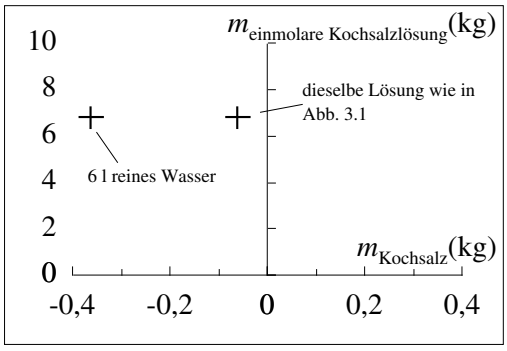


Abb. 3.2. Dieselbe Kochsalzlösung wie in Abb. 3.1 in einem anderen Koordinatensystem

Welche und wieviele Stoffe man als Grundstoffe wählt, ist weitgehend eine Frage der Zweckmäßigkeit. Es dürfen nicht zu viele sein – sonst sind die Koordinaten eines Stoffs nicht mehr eindeutig. Bei unserer Kochsalzlösung z. B. dürfen wir nicht Wasser, Kochsalz und einmolare Kochsalzlösung nehmen. Sind es zu wenig, so kann zweierlei passieren.

– Ein Stoff läßt sich gar nicht in den Koordinaten darstellen Eine Menge Benzin läßt sich z. B. nicht durch die Koordinaten Kochsalzmenge und Wassermenge beschreiben.
– Verschiedene Stoffe haben dieselben Koordinatenwerte. Nimmt man als Grundstoffe z.B. "Elektronen", "Protonen" und "Neutronen", so haben viele Stoffe, die der Chemiker unterscheiden möchte, dieselben Koordinaten.

Wenn man von einem Stoff spricht, abstrahiert man gewöhnlich von der Gesamtmenge. Statt die Mengen der Grundstoffe, ist es daher üblich, Gehaltszahlen anzugeben. Sind A, B, C... die Grundstoffe, so wird ein Stoff durch die Gehaltsformel

$$A_{\nu 1}\, B_{\nu 2}\, C_{\nu 3} \ldots$$

charakterisiert, wobei für die Stoffmengen n_A, n_B, n_C,…gilt

$$n_A : n_B : n_C : \ldots = \nu 1 : \nu 2 : \nu 3 : \ldots$$

Die Grundstoffe des Chemikers sind die rund 100 chemischen Elemente. Sie haben die Besonderheit, daß sich ihre Mengen in reinen Stoffen wie kleine ganze Zahlen verhalten.

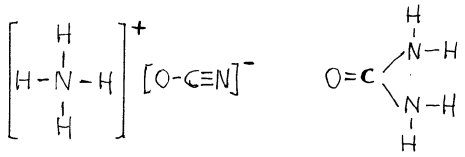


Abb. 3.3. Ammoniumcyanat und Harnstoff haben dieselbe Gehaltsformel, aber die Moleküle der beiden Stoffe haben eine verschieden Struktur.

Oft reicht auch hier die Angabe der Koordinaten in einem stofflichen Koordinatensystem nicht aus, einen Stoff zu charakterisieren. Zwei verschiedene Stoffe können dieselbe Gehaltsformel haben, z. B. Ammoniumcyanat und Harnstoff: CH_4ON_2. Das beweist, daß die Stoffe mikroskopisch nicht homogen sind. Um sie zu unterscheiden, gibt der Chemiker die räumliche Verknüpfung der Grundstoffatome an, Abb. 3.3.

Manche “reinen” Stoffe kommen rein gar nicht vor, z. B. Kohlensäure H_2CO_3 existiert nur in wäßriger CO_2-Lösung, oder FeO gibt es nur zusammen mit Fe_2O_3.

Was für den Chemiker als einheitlicher Stoff erscheint, erweist sich bei genauerer Betrachtung als Gemisch noch “reinerer” Stoffe: Von jedem chemischen Grundstoff gibt es verschiedene Isotope. Will man die verschiedenen Isotope bei der Charakterisierung eines Stoffes berücksichtigen, so hat man es statt mit 100 chemischen Elementen mit etwa 2000 *Nukliden* dieser Elemente zu tun.

Die Nuklide wiederum kann man durch nur drei Grundstoffe e, p und n beschreiben, die allerdings keine Stoffnamen haben. Ihre Elementarportionen heißen Elektron, Proton und Neutron. Um die Nuklide in diese Grundstoffe zu zerlegen, muß man höhere Energien aufwenden als die, die der Chemiker aufwendet, um seine Stoffe in Grundstoffe zu zerlegen. Die Stoffe e, p und n kommen auf der Erde zwar nicht in größeren Mengen rein vor, geringe Mengen dagegen kann man recht leicht darstellen. Der Glühdraht einer Glühlampe ist von einer dünnen Schicht aus reinem e umgeben. p-Gas gewinnt man mit einer elektrischen Gasentladung in Wasserstoff. Reines n gibt es zwar auch auf der Erde, aber in viel größeren Mengen in bestimmten Himmelskörpern, den Neutronensternen.

Unter Aufwendung sehr hoher Energien kann man nun aber Stoffe erzeugen, die außerhalb des e, p und n-Koordinatensystems liegen. Man muß neue Grundstoffe hinzunehmen: Antiprotonen, Antineutronen und viele verschiedene Mesonen… Aber auch diese Stoffe kann man wieder durch weniger, noch elementarere Grundstoffe beschreiben: Quarks und Leptonen, und auch auf dieser Stufe der Hierarchie passiert dasselbe wie vorher: Durch Aufwendung höherer Energien wird die Zahl der neuen Grundstoffe wieder größer und... man sucht natürlich nach noch elementareren Grundstoffen.

Man benutzt ein stoffliches Koordinatensystem, um Ordnung in die Vielfalt der Stoffe zu bringen. Man wählt sein Koordinatensystem so, daß bei den Stoffumwandlungen, die man hervorruft oder untersucht, die Menge jedes Grundstoffs erhalten bleibt. So beschränkt sich der Chemiker auf solche Reaktionen, bei denen die Menge jedes chemischen Elements erhalten bleibt. Durch die Wahl seines Koordinatensystems wird die Beschreibung der chemischen Reaktionen sehr einfach: Die Mengen der Grundstoffe sind bei allen chemischen Prozessen Erhaltungsgrößen.

Wir werden in dieser Vorlesung meist das Koordinatensystem des Chemikers verwenden. Tatsächlich enthält dieses Koordinatensystem noch eine Koordinate mehr als nur die chemischen Grundstoffe. Der Chemiker operiert nämlich auch noch mit den Stoffen, die man Ionen nennt. So spricht er von der Menge an $[Na]^+$- Ionen oder $[CO_3]^{2-}$-Ionen. Um diese Stoffe zu beschreiben, genügt es, neben den chemischen Elementen *einen* weiteren Grundstoff einzuführen. Welchen man nimmt, ist wieder weitgehend eine Frage der Zweckmäßigkeit. Eine Möglichkeit wären die Elektronen e. Damit lauten die Gehaltsformeln

$$[Na]^+ = Na_1\, e_{-1} \qquad [CO_3]^{2-} = C_1\, O_3\, e_2.$$

Man könnte aber genauso gut die Protonen $p = [H]^+$ als neuen Grundstoff nehmen, dann wäre

$$[Na]^+ = Na_1\, H_{-1}\, p_1 \qquad [CO_3]^{2-} = C_1\, O_3\, H_2\, p_{-2}\,.$$

In beiden Fällen kommen negative Gehaltszahlen vor.

3.2 Die Menge

Ein Mengenmaß soll Auskunft darüber geben, wieviel von einem Stoff zu einer gegebenen Menge eines *anderen* äquivalent ist. Da *verschiedene* Stoffe verglichen werden sollen, kann sich die Äquivalenz nur auf bestimmte Eigenschaften beziehen, und zwar je nach Wahl des Mengenmaßes auf andere. Benutzt man die Masse als Mengenmaß, so sind gleiche Mengen äquivalent in Bezug auf ihr Verhalten in einem Gravitationsfeld: Auf beide wirkt dieselbe Kraft. Bestimmte physikalische Gesetze sind bei Verwendung der Masse als Mengenmaß stoffunabhängig.

Es gibt eine andere mengenartige Größe, die Stoffmenge oder kurz Menge n, die in bestimmten Fällen ein geeigneteres Mengenmaß darstellt als die Masse. Es gibt Beziehungen, die stoffunabhängig werden, wenn man sie mit n, und nicht mit m formuliert. Ein Beispiel hierfür ist die Gasgleichung

$$pV = nRT.$$

Ersetzt man in ihr n durch m, so tritt an die Stelle der universellen Gaskonstante R eine stoffabhängige Konstante.

Eine andere stoffunabhängige Aussage ist

> Zwei Portionen verschiedener Stoffe mit gleichem n enthalten gleich viele Teilchen. (3.1)

Die Aussage, daß eine Beziehung stoffunabhängig ist, ist aber nur dann eine interessante, d. h. an der Erfahrung prüfbare Beziehung, wenn die Größe n nicht durch die Beziehung *definiert* wurde. Wenn wir die Gasgleichung zur Definition von n benutzen, so ist Satz (3.1) eine Aussage, die man an der Erfahrung prüfen muß, sie ist ein Naturgesetz. Definiert man die Größe n dagegen als eine bestimmte Zahl von Teilchen, so ist die Tatsache, daß die Gasgleichung stoffunabhängig ist, ein interessanter, nachprüfbarer Sachverhalt.

Der Satz (3.1) lehrt, daß man sich von n eine einfache Anschauung bilden kann: n ist ein Maß für eine Stückzahl. n beschreibt das, was zehn Moleküle, zehn Photonen, zehn Äpfel, zehn Autos und zehn Sterne gemeinsam haben.

Die Maßeinheit der Menge ist das Mol. Das Mol ist folgendermaßen definiert:

> 1 mol ist die Menge einer Portion des Kohlenstoffisotops ${}_6C^{12}$, deren Masse 12,000 g ist.

Da man weiß, wieviele Atome in 12 g Kohlenstoff etwa enthalten sind, kann man Satz (3.1) so formulieren:

> Eine Stoffportion hat die Menge $n = 1$ mol, wenn sie aus $6{,}022 \cdot 10^{23}$ Teilchen besteht. (3.2)

Man nennt $N_A = 6{,}022 \cdot 10^{23}\ \text{mol}^{-1}$ die Avogadro-Konstante.

Die Sätze (3.1) und (3.2) bringen eine wichtige Eigenschaft der Größe n zum Ausdruck: n ist, genauso wie die elektrische Ladung Q und der Drehimpuls L, ganzzahlig quantisiert, das heißt, es gibt eine natürliche Einheit. Das Elementarquantum der Menge, oder kurz die Elementarmenge ist:

$$\tau = 1{,}66 \cdot 10^{-24}\ \text{mol}$$

Sie entspricht der Elementarladung e, dem elementaren Drehimpulsquantum $\hbar$ und dem elementaren Entropiequantum k:

$e = 1{,}6022 \cdot 10^{-19}$ C

$\hbar = 1{,}0546 \cdot 10^{-34}$ Js

$k = 1{,}380 \cdot 10^{-23}$ Ct

Produkte oder Quotienten dieser Elementarquanten sind wieder Naturkonstanten. So ist

$$\Phi_0 = \pi \cdot \hbar/e = 2{,}06 \cdot 10^{-15}\ \text{Vs}$$

das Elementarquantum des magnetischen Flusses, oder gleich der Hälfte des Elementarquantums der magnetischen Ladung.

$$F = e/\tau = 0{,}965 \cdot 10^{5}\ \text{C/mol}$$

ist die Faradaykonstante, und

$$R = k/\tau = 8{,}324\ \text{Ct/mol}$$

die Gaskonstante.

Da Stoffe erzeugt und vernichtet werden können, ist n keine Erhaltungsgröße. In 3.1 wurde aber schon gesagt, daß man Grundstoffe so wählt, daß deren Mengen bei den jeweils interessierenden Prozessen Erhaltungsgrößen sind.

Wenn verschiedene Stoffe A, B,… gleichzeitig vorliegen, benutzt man mehrere Mengenvariablen n_A, n_B… Man sollte daraus aber nicht schließen, daß n_A und n_B verschiedene physikalische Größen sind. Sie sind es genausowenig, wie die Massen m_A und m_B oder die Entropien S_A und S_B der Stoffe.

Bei einer chemischen Reaktion stehen die Mengen der Reaktionspartner in bestimmten, ganzzahligen Verhältnissen. Wenn sich etwa Wasserstoff mit Sauerstoff zu Wasser verbindet, so verhalten sich die drei auftretenden Stoffmengen $n[H_2]$, $n[O_2]$ und $n[H_2O]$ so:

$$n[H_2] : n[O_2] : n[H_2O] = 2 : 1 : 2$$

Dies kommt auch in der Reaktionsgleichung zum Ausdruck:

$$2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O \qquad (3.3)$$

Man kann dieselbe Reaktion auch anders beschreiben, etwa so

$$4H_2 + 2O_2 \rightarrow 4H_2O$$

Ist die Reaktionsgleichung mit den kleinsten ganzen Zahlen geschrieben, also so wie Gleichung (3.3), so befindet sie sich in der *Normalform*.

Um zu beschreiben, wie weit eine Reaktion fortgeschritten ist, braucht man nicht die umgesetzten Mengen aller beteiligten Stoffe anzugeben. Es genügt die Angabe einer einzigen Molzahl, des *Reaktionsumsatzes* $n(R)$. Der Reaktionsumsatz ist folgendermaßen definiert:

Multipliziert man die Normalform der Reaktionsgleichung mit x mol, so erhält man eine Reaktionsgleichung, die den Umsatz von $n(R) = x$ mol beschreibt.

Beispiel:

Die Reaktion

$$4\ Al + 3\ O_2 \rightarrow 2\ Al_2O_3$$

soll mit einem Umsatz von 200 mol ablaufen. Wir multiplizieren die Normalform mit 200 mol:

800 mol Al + 600 mol O_2 → 400 mol Al_2O_3

Es müssen also 800 mol Aluminium mit 600 mol Sauerstoff zu 400 mol Aluminiumoxid reagieren.

3.3 Das chemische Potential

Genauso wie es zu der mengenartigen Größe Q eine zugehörige intensive Größe φ gibt, und zur mengenartigen Größe S eine intensive Größe T, so gibt es auch zu der mengenartigen Größe n eine intensive Größe: das chemische Potential oder Stoffpotential μ.

Bevor wir die Konstruktion der μ-Skala diskutieren, wollen wir uns eine qualitative Vorstellung von der Größe bilden. (Bei der Temperatur war das nicht nötig, da jeder von der Temperatur eine solche Vorstellung bereits hat.)

So wie Temperaturdifferenzen aufgefaßt werden können als Antrieb für Entropieströme, so stellen Differenzen des chemischen Potentials einen Antrieb für n-Ströme dar. Entropie fließt vom hohen zum niedrigen "thermischen Potential" T, Menge fließt vom hohen zum niedrigen Stoffpotential μ. Wenn ein Stoff gegen einen Widerstand von einem Ort A zu einem Ort B strömt und kein anderer Antrieb vorhanden ist, also keine elektrische Spannung $\Delta\varphi$ und keine thermische Spannung ΔT, können wir schließen, daß das chemische Potential des Stoffs bei A höher ist als bei B, zwischen A und B herrscht eine *chemische Spannung* $\Delta\mu$.

Gießt man an einer Stelle des Zimmers ein paar Tropfen Äther aus, so verdampft dieser und breitet sich gleichmäßig im ganzen Zimmer aus. Man nennt diesen Ausbreitungsvorgang *Diffusion*. Den Antrieb hierfür bilden Differenzen des chemischen Potentials.

Der Wert des chemischen Potentials bezieht sich normalerweise auf einen bestimmten Stoff, in unserem Fall auf Äther. Das chemische Potential der Luft im Zimmer hat einen anderen Wert. Daraus darf aber nicht geschlossen werden, daß μ[Äther] und μ[Luft] verschiedene physikalische Größen sind: Es sind die Werte derselben Größe an zwei verschiedenen Systemen. (Vergleiche die entsprechenden Bemerkungen über n).

Da Stoffe erzeugt und vernichtet werden können, spielt $\Delta\mu$ noch eine andere Rolle als die des Antriebs für einen Strom von einer *Stelle* A zu einer *Stelle* B. Wenn sich ein *Stoff* A in einen *Stoff* B verwandeln kann, und umgekehrt, wenn also die Reaktion A ↔ B stattfinden kann, so sagen uns die chemischen Potentiale der beiden Stoffe μ_A und μ_B, in welche Richtung die Reaktion läuft. Ist $\mu_A > \mu_B$, so verwandelt sich A in B, ist $\mu_B > \mu_A$, so verwandelt sich B in A. Falls $\mu_A = \mu_B$ ist, läuft keine Reaktion ab. Man sagt, es herrsche *chemisches Gleichgewicht.* Ist z. B. die relative Luftfeuchtigkeit kleiner als 100%, so ist das chemische Potential von flüssigem Wasser größer als das von gasförmigem. Das flüssige Wasser verdunstet.

Tatsächlich sind diese beiden Beispiele – die Diffusion und die Verdunstung – gar nicht so verschieden wie es zunächst aussieht. Man kann nämlich den Fall der *Diffusion* auch als *Reaktion* auffassen: "Äther am Ort A verwandelt sich in Äther am Ort B". Man kann damit

μ_A allgemein auffassen als den Trieb eines Stoffes A zu verschwinden. Da aber immer bestimmte Erhaltungssätze befriedigt werden müssen, kann der Stoff A nicht spurlos verschwinden: Sein Verschwinden ist begleitet vom Entstehen von Stoff B mit niedrigerem chemischen Potential. Stoff B kann entweder "derselbe" Stoff sein wie A, nur mit geringerem Druck, in niedrigerer Konzentration, in einem anderen Aggregatzustand, in einer sonstigen anderen Phase, oder er kann das sein, was man einen anderen Stoff nennt.

Das sind aber noch längst nicht alle Möglichkeiten dafür, wie ein Stoff verschwinden kann: Ein Stoff kann auch zerfallen in zwei oder noch mehr andere Stoffe, oder er kann mit anderen Stoffen reagieren, allgemein:

$$A + B + \ldots \leftrightarrow U + V + \ldots$$

Ob eine solche Reaktion von links nach rechts oder umgekehrt abläuft, hängt von den Werten der chemischen Potentiale aller beteiligten Stoffe ab. Ist

$$\mu_A + \mu_B + \ldots > \mu_U + \mu_V + \ldots,$$

so läuft die Reaktion von links nach rechts: Die Stoffe A, B,… verschwinden, und es entstehen die Stoffe U, V,… Ist dagegen

$$\mu_A + \mu_B + \ldots < \mu_U + \mu_V + \ldots,$$

so läuft die Reaktion von rechts nach links. Falls

$$\mu_A + \mu_B + \ldots = \mu_U + \mu_V + \ldots$$

ist, hat die Reaktion keinen Antrieb mehr. Sie läuft dann gar nicht mehr. Es liegt chemisches Gleichgewichtvor.

Es ist bemerkenswert, daß so viele verschiedene Vorgänge durch die Werte einer einzigen physikalischen Größe beschrieben werden. Das chemische Potential ist also eine sehr nützliche Größe.

3.4 Die Skala des chemischen Potentials

Wir definieren die μ-Skala auf ähnliche Art wie die T-Skala. Wie ein Entropiestrom ist ein Mengenstrom von einem Energiestrom begleitet, und es muß gelten

$$P \propto I_n$$

Wir legen die μ-Skala fest durch

$$P = \mu \cdot I_n$$

Die Maßeinheit des chemischen Potentials ist hiernach J/mol, und wir kürzen ab

1 J/mol = 1 Gibbs (G).

Wenn man einen Stoffstrom realisiert, so fließt nicht nur die Größe n, sondern auch andere mengenartige Größen, also auch S, Q,… Der Energiestrom ist demnach

$$P = \mu \cdot I_n + T \cdot I_S + \ldots$$

Will man μ über P/I_n bestimmen, so müssen die Terme $T \cdot I_S$ etc. vorher vom gesamten Energiestrom abgezogen werden. Um diese

Schwierigkeit zu umgehen, geben wir zunächst wieder ein Verfahren an, das nur μ-Differenzen festlegt: Wir betrachten einen Energieumlader, in den Energie zusammen mit Stoffmenge hinein- und aus dem die Energie mit einem anderen Träger herausfließt, z. B. mit Drehimpuls $P = \omega \cdot M$ oder mit elektrischer Ladung: $P = U \cdot I$. Die Maschine soll gut gebaut sein, d. h. in ihr soll keine Entropie erzeugt werden.

Wir beschränken uns außerdem zunächst auf solche Energieumlader, in denen Reaktionen vom Typ A $\rightarrow$ B stattfinden, also nicht etwa A $\rightarrow$ B + C oder A + B $\rightarrow$ C+ D…. Solche Geräte haben zwar keine große praktische Bedeutung, aber darauf kommt es hier nicht an. Ein Beispiel für einen solchen Energieumlader ist die Preßluftmaschine, Abb. 3.4: Die Luft fließt auf hohem chemischem Potential μ_2 (und damit auf hohem Druck) hinein und auf niedrigem Potential μ_1 (und auf niedrigem Druck) heraus. Damit fließt netto in die Maschine der Energiestrom

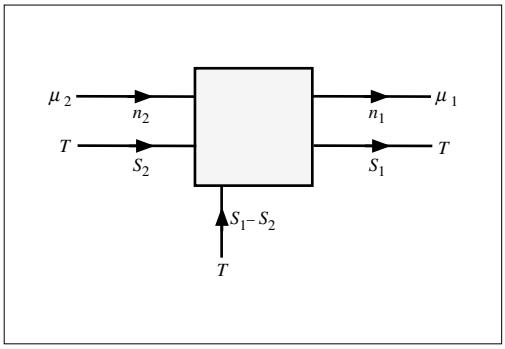


Abb. 3.4. Preßluftmaschine, schematisch

$$P_2 - P_1 = (\mu_2 - \mu_1) \cdot I_n$$

hinein. Dieser Energiestrom kann gemessen werden, da er die Maschine mechanisch durch die Welle verläßt. Es ist also

$$P_{\text{mech}} = \omega \cdot M = (\mu_2 - \mu_1) \cdot I_n$$

Diese Bilanzgleichung ist allerdings nur dann richtig, wenn keine weiteren Energieströme beteiligt sind. Da ein Stoffstrom stets mit einem Entropiestrom verknüpft ist, ist es wichtig, daß der hineinfließende Stoff dieselbe Temperatur hat, wie der herausfließende, die Maschine muß isotherm arbeiten. Man muß außerdem damit rechnen, daß die Entropiekapazität von hinein- und herausfließendem Stoff verschieden ist. Eine solche Maschine muß also im Allgemeinen noch einen weiteren Eingang oder Ausgang für Entropie haben.

Ein anderes Beispiel für einen solchen Energieumlader stellt die im Physik-II-Skriptum beschriebene galvanische Zelle dar. Wasserstoff fließt auf hohem chemischem Potential in die Zelle hinein und auf niedrigem Potential aus ihr heraus. Dafür gibt die Zelle Energie elektrisch ab. Es gilt also

$$U \cdot I = (\mu_2 - \mu_1) \cdot I_n$$

Selbstverständlich kann man auch eine Maschine oder galvanische Zelle betrachten, in der eine kompliziertere Reaktion abläuft, z. B. eine Verbrennung. Sie gestattet, die chemische Spannung der Verbrennungsreaktion zu bestimmen.

3.5 Der Nullpunkt des chemischen Potentials

Wie die Temperatur, so hat auch das chemische Potential einen absoluten Nullpunkt. Der Wert folgt aus der Gleichung $P = \mu \cdot I_n$. Wir betrachten einen Stoffstrom. Für ihn ist

$$P_{\text{gesamt}} = \mu \cdot I_n + \boldsymbol{v} \cdot \boldsymbol{F} + T \cdot I_S + \ldots$$

Falls der betrachtete Stoff eine von Null verschiedene Ruhmasse hat, falls es sich also nicht um Licht oder Neutrinos handelt, so ist P, außer in Extremfällen, sehr groß gegen die Terme $\boldsymbol{v} \cdot \boldsymbol{F}$, $T \cdot I_S$ etc., d. h. $\mu \cdot I_n$ ist in diesen Fällen mit P_{gesamt} nahezu identisch, und es ist

Stoff	μ (kG)
Wasserstoff H^1	$90{,}5791 \cdot 10^9$
Helium He^4	$359{,}737 \cdot 10^9$
Sauerstoff O^{16}	$1437{,}555 \cdot 10^9$

Tabelle 3.1

$$\mu = \frac{P}{I_n} = \frac{E}{n} = \frac{m}{n} c^2 = \hat{m} c^2$$

Der Absolutwert von μ ist damit für Stoffe mit von Null verschiedener Ruhemasse sehr groß, Tabelle 3.1.

Nun sind chemische Spannungen $\Delta\mu$ bei *chemischen* Reaktionen, also bei den uns interessierenden Prozessen, von der Größenordnung 100 kG, d.h. viel kleiner als die Unsicherheit, mit der die Absolutwerte von μ bekannt sind. Man operiert daher in der gewöhnlichen Chemie (nicht aber in der Kernchemie) und in der Physik niedriger Energien nur mit Differenzen chemischer Potentiale. Solange man nämlich nur solche Vorgänge betrachtet, bei denen die Atomzahlen aller chemischen Elemente erhalten bleiben, solange also keine Kernreaktionen ablaufen, kann man für jedes der chemischen Elemente einen Nullpunkt des chemischen Potentials einzeln festlegen. Man sieht das am Beispiel der einfachen Reaktion

$$A + B \rightarrow AB.$$

Wir zerlegen die chemischen Potentiale

$$\mu_A = \mu_{A0} + \mu_A'$$

$$\mu_B = \mu_{B0} + \mu_B'$$

$$\mu_{AB} = \mu_{A0} + \mu_{B0} + \mu_{AB}'$$

Die chemische Spannung der Reaktion

$$\mu_A + \mu_B - \mu_{AB} = \mu_A' + \mu_B' - \mu_{AB}'$$

ergibt sich also sowohl aus den Absolutwerten μ_A, μ_B und μ_{AB} der chemischen Potentiale, als auch aus den gestrichenen Werten μ_A', μ_B' und μ_{AB}'. Wir haben dabei die Freiheit, den Wert μ_{X0} für jedes chemische Element beliebig zu wählen. Man wählt nun die μ_{X0} so, daß μ_X' für einen leicht reproduzierbaren Normzustand Null wird. Gewöhnlich setzt man das chemische Potential μ_X' des Stoffes X gleich Null, wenn der Stoff in seiner stabilsten Modifikation bei 298 K und 1,01 bar vorliegt. Für gelöste Stoffe (auch Ionen) wählt man als Bezugszustand eine einmolare Lösung (1 mol Gelöstes in 1 l Lösung). Wir lassen den Strich von jetzt ab weg.

3.6 Die Werte des chemischen Potentials

Das chemische Potential hat für einen gegebenen Stoff nicht einen festen, in allen Zuständen des Stoffs gleichbleibenden Wert, es hängt vielmehr ab

- von der Zustandsform, d. h. davon, ob der Stoff fest, flüssig oder gasförmig ist, in welcher Kristallmodifikation er vorliegt oder ob er in einem anderen Stoff gelöst ist;
- von der Temperatur T;
- vom Druck p;
- von seiner Mengendichte ρ_n .

Wir werden uns in Kapitel 5 mit diesen Abhängigkeiten genauer befassen. In der Umgebung des Normzustandes p_0, T_0 kann aber die T-

und die *p*-Abhängigkeit durch einen linearen Verlauf angenähert werden:

$$\mu(T, p_0) = \mu(T_0, p_0) + \alpha \cdot (T - T_0)$$

$$\mu(T_0, p) = \mu(T_0, p_0) + \beta \cdot (p - p_0)$$

Für die Lösung vieler Probleme ist es daher nützlich, wenn man neben dem Wert des chemischen Potentials im Normzustand $\mu(T_0, p_0)$ noch den Temperaturkoeffizienten α und den Druckkoeffizienten β kennt.

Die Druckkoeffizienten β sind immer positiv. Das sieht man leicht ein, wenn man daran denkt, daß eine chemische Spannung einen "Antrieb" für einen Stoffstrom darstellt. Bekanntlich strömen Stoffe von selbst von Stellen hohen zu Stellen niedrigen Drucks.

Nicht so leicht ist es dagegen einzusehen, daß der Temperaturkoeffizient negativ ist. Das scheint der Erfahrung zu widersprechen, daß Wasserdampf in einem geheizten Raum von warmen Stellen zu kalten diffundiert, etwa zu den kalten Fensterscheiben. Der Antrieb für diesen Stoffstrom ist aber hier nicht die chemische, sondern die thermische Spannung: Die Temperaturdifferenz "zieht" an der Entropie des Wasserdampfes.

In Tabelle 3.2 sind für einige Stoffe die Werte des chemischen Potentials, sowie die Druck- und Temperaturkoeffizienten aufgeführt.

Die chemischen Elemente haben definitionsgemäß im Normzustand in ihrer stabilsten Form das chemische Potential Null. So wird festgelegt $\mu[H_2] = 0$ und nicht $\mu[H] = 0$. Außerdem wurde $\mu[H^+] = 0$ festgelegt.

Die Stoffe, deren chemisches Potential negativ ist, zerfallen nicht von selbst in die Grundstoffe, aus denen sie bestehen.

3.7 Beispiele für den Umgang mit dem chemischen Potential

1. Stabilität von Oxiden:

Man entnimmt der Tabelle direkt, daß unter Normalbedingungen die Oxide CO_2, Al_2O_3 und Fe_2O_3 stabil sind, ClO_2, Au_2O_3 und NO_2 dagegen nicht. (ClO_2-Gas zerfällt sogar explosionsartig, NO_2 dagegen zerfällt nur sehr langsam; man sagt, es ist metastabil.)

2. Abbinden von Mörtel: $Ca(OH)_2 + CO_2 \rightarrow CaCO_3 + H_2O$

	μ(kG)	
$Ca(OH)_2$	−897	−1291
CO_2	−394	
$CaCO_3$	−1129	−1366
H_2O	−237	

Das chemische Potential der Ausgangsstoffe (-1291 kG) ist höher als das der Endstoffe (-1366 kG).

Stoff	μ	α	β
	in kJ/mol	in kJ/(mol · K) = kG/K	in kJ/(mol · kbar) = G/bar
Eisen	0	- 0,027	0,71
Kalkstein	- 1129	-0,093	3,69
Zucker	-1544	-0,360	21,70
Wasser	-237	-0,070	1,81
Ethin	209	-0,201	2446
CO_2	-394	-0,214	2446
NO_2	51	-0,240	2446
ClO_2	122	-0,257	2446
Al_2O_3	-1582	-0,051	2,56
Fe_2O_3	-744	-0,087	3,04
Au_2O_3	164		
H_2	0	-0,131	2446
H	203	-0,115	2446
Graphit	0	-0,0057	0,541
Diamant	2,9	-0,0024	0,342
$Ca(OH)_2$	-897	-0,076	3,32
CaO	-604	-0,040	1,65
H^+	0	0	0,02
NaCl	-384	-0,072	2,70
Na^+	-262	-0,059	-0,16
Cl^-	-131	-0,056	1,80
$AgCl_{\ fest}$	-110	-0,096	2,58
$AgCl_{\ gelöst}$	-73	-0,154	
Ag^+	77	-0,073	0,17
$HCl_{\ Gas}$	-95	-0,187	2446
$HCl_{\ gelöst}$	-131	-0,056	1,82
$NH_{3\ Gas}$	-16	-0,193	2446
$NH_{3\ gelöst}$	-27	-0,111	2,41
Ca^{++}	-553	0,055	
Pb^{++}	-24	-0,010	-1,78
Zn^{++}	-147	0,11	-2,6
Ba^{++}	-561	-0,013	-1,24
$CO_3^{\ --}$	-528	-0,057	0,35
S^{--}	86	-0,015	
J^-	-52	-0,111	3,66
$PbCO_3$	-626	-0,131	4,05
$ZnCO_3$	-732	-0,082	2,82
$CaCO_3$	-1129	-0,093	
$BaCO_3$	-1139	-0,112	4,46
CaC_2	-68	-0,07	
PbS	-99	-0,091	3,19
ZnS	-201	-0,058	2,39
BaS	-461		3,99
PbJ_2	-173	-0,175	7,61
ZnJ_2	-209	-0,161	6,74
BaJ_2	-598		7,60
H_2O, fest	-236,59	-0,0448	1,973
H_2O, flüssig	-237,18	-0,0699	1,807
H_2O, gasig	-228,59	-0,1887	2446

Tabelle 3.2. Chemisches Potential μ, Temperaturkoeffizient α und Druckkoeffizient β für einige Stoffe

3. Herstellung von Ethin: $CaC_2 + 2\,H_2O \rightarrow Ca(OH)_2 + C_2H_2$

Bei der Berechnung der chemischen Spannung dieser Reaktion muß man beachten, daß das Wasser in doppelter Menge auftritt. Die chemische Spannung ist also

$(\mu[CaC_2] + 2\mu[H_2O]) - (\mu[Ca(OH)_2] + \mu[C_2H_2])$

	μ(kG)	
CaC_2	−68	−542
H_2O	$-237 \cdot 2$	
$Ca(OH)_2$	−897	−688
C_2H_2	+209	

Die chemische Spannung ergibt sich damit zu 146 kG. Man beachte, daß die Reaktion abläuft, obwohl das chemische Potential des Ethins > 0 ist. Daß die Reaktion abläuft, liegt daran, daß $\mu[Ca(OH)_2]$ stark negativ ist.

4. Herstellung von Diamant: $C_{Graphit} \rightarrow C_{Diamant}$

Das chemische Potential von Diamant ist unter Normalbedingungen größer als das von Graphit, Diamant ist also metastabil. Da $\beta_{Graphit} > \beta_{Diamant}$ ist, kann man aber durch Erhöhen des Drucks erreichen, daß das chemische Potential des Graphits größer als das des Diamants wird. Wir berechnen den Druck, bei dem die chemischen Potentiale gleich sind (G = Graphit, D = Diamant):

$$\mu_{0G} + \beta_G \cdot \Delta p = \mu_{0D} + \beta_D \cdot \Delta p$$

$$\Rightarrow \Delta p = \frac{\mu_{0G} - \mu_{0D}}{\beta_D - \beta_G}$$

Mit $\mu_{0G} = 0$, $\mu_{0D} = 2{,}9$ kG, $\beta_G = 0{,}541$ kG/kbar
und $\beta_D = 0{,}342$ kG/kbar wird

$$\Delta p = \frac{0 - 2{,}9}{0{,}342 - 0{,}541}\,\text{kbar} \approx 15\,\text{kbar}$$

5. Schmelzen von Eis: Eis (E) → flüssiges Wasser (W)

Wir entnehmen der Tabelle, daß bei Normalbedingungen, d. h. bei 25 °C und 1 bar das chemische Potential von flüssigem Wasser μ_W kleiner als das von Eis μ_E ist – in Übereinstimmung mit der Tatsache, daß unter diesen Bedingungen Eis nicht existiert. Da $\alpha_E > \alpha_W$ ist, muß es aber eine niedrigere Temperatur geben, bei der Eis die stabile und flüssiges Wasser die instabile Zustandsform ist. Wir berechnen die Temperatur, bei der $\mu_E = \mu_W$ ist, bei der chemisches Gleichgewicht zwischen fester und flüssiger Phase herrscht. Dies ist die Schmelztemperatur.

$$\mu_{0E} + \alpha_E \cdot \Delta T = \mu_{0W} + \alpha_W \cdot \Delta T$$

$$\Rightarrow \Delta T = -\frac{\mu_{0E} - \mu_{0W}}{\alpha_E - \alpha_W} = -\frac{236{,}59 - 237{,}18}{0{,}0448 - 0{,}0699}\,\text{K} = -23{,}5\,\text{K}$$

Die Schmelztemperatur sollte also bei 25˚C - 23,5˚C = 1,5˚C liegen. Trotz der linearen Näherung haben wir ein recht gutes Ergebnis erhalten.

6. Gefrierpunktsänderung von Wasser durch Ändern des Drucks

Bei Erhöhung des Drucks sinkt der Gefrierpunkt von Wasser. Wir berechnen $\Delta p/\Delta T$. (W = flüssiges Wasser, E = Eis). Beim Gefrierpunkt ist stets $\mu_E = \mu_W$. Daher gilt:

$$\mu_{0E} + \beta_E \cdot \Delta p + \alpha_E \cdot \Delta T = \mu_{0W} + \beta_W \cdot \Delta p + \alpha_W \cdot \Delta T$$

Da auch $\mu_{0E} = \mu_{0W}$ ist, wird

$$\Delta T = -\frac{\beta_W - \beta_E}{\alpha_W - \alpha_E} \Delta p$$

Mit den Werten der Tabelle wird

$\Delta T/\Delta p = -0.0066$ K/bar.

7. Gefrierpunktserniedrigung durch Lösen eines Fremdstoffs

Am Gefrierpunkt des Wassers sind die chemischen Potentiale von Eis und flüssigem Wasser gleich. Gibt man zu einer Eis-Wasser-Mischung etwas Salz, so löst sich das Salz, und das chemische Potential des flüssigen Wassers sinkt. Daher schmilzt Eis, und die Temperatur nimmt ab. Schließlich wird eine Temperatur erreicht, bei der das chemische Potential des Eises mit dem der Salzlösung übereinstimmt.

3.8 Der Reaktionswiderstand

Wir haben im vorigen Abschnitt nach den Werten des chemischen Potentials der Ausgangs- und der Endprodukte von Reaktionen gefragt, d. h. nach der chemischen Spannung. Ist die Spannung von null verschieden, so kann die Reaktion ablaufen, ist sie gleich null, so kann sie nicht ablaufen. Nun ist aber eine von null verschiedene chemische Spannung eine notwendige, aber noch keine hinreichende Bedingung dafür, daß eine Reaktion abläuft, daß ein Phasenübergang stattfindet oder daß ein Stoff von einem Ort zu einem anderen strömt oder diffundiert, – genauso wie eine von null verschiedene elektrische Spannung notwendig für das Fließen eines elektrischen Stromes, aber nicht hinreichend ist.

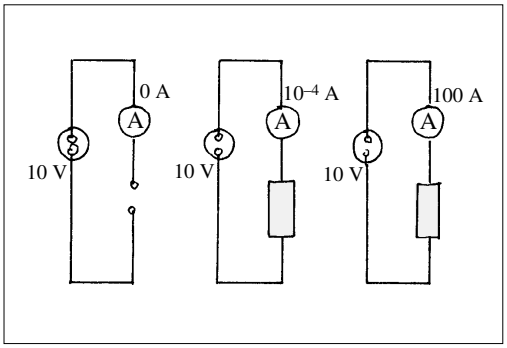


Abb. 3.5. Eine von null verschiedene elektrische Spannung ist notwendig, aber nicht hinreichend für das Fließen eines elektrischen Stroms.

Wenn ein elektrischer Strom fließen soll, darf außerdem der Widerstand nicht zu groß sein, Abb. 3.5. Ist der Widerstand unendlich groß, so sagen wir der elektrische Strom ist gehemmt. (“Die Elektrizität möchte fließen, aber sie kann nicht.”) Auch beim Ablauf chemischer Reaktionen gibt es einen Widerstand, und auch chemische Reaktionen können ganz und gar gehemmt sein, d. h. sie laufen trotz von null verschiedener chemischer Spannung nicht ab. Die verbale Beschreibung dieser Hemmungen ist je nach Reaktionstyp verschieden.

Leiter und Nichtleiter

Wie man zur Realisierung elektrischer Stromkreise als wichtigste Bauelemente Leiter und Nichtleiter braucht, so braucht man zur Realisierung von Stoffumsetzungen Stoffleiter und -nichtleiter. Da

es aber viele verschiedene Stoffe gibt, ist es wünschenswert über selektive Leiter und Nichtleiter zu verfügen: Ein Bauelement soll Stoff A hindurchlassen, Stoff B aber nicht.

Ein einfacher, aber nicht sehr selektiver Stoffleiter ist ein Rohr: Es "leitet" ungeladene Flüssigkeiten und Gase.

Wasser ist ein Leiter für viele Ionen, aber auch für andere Substanzen, die sich in Wasser lösen, z. B. Zucker. Es ist dagegen ein Nichtleiter für Elektronen.

Metalle leiten Elektronen gut, fast alle anderen Stoffe aber schlecht. (Aber Platin leitet H^+ - Ionen recht gut.)

Glas läßt sichtbares Licht durch, aber keine Luft (oder andere Gase und Flüssigkeiten).

Gase sind für andere Gase durchlässig, wenn auch nicht sehr gut.

Eine Flüssigkeit A ist durchlässig für eine Flüssigkeit B, falls A und B "mischbar" sind. Z. B. ist Wasser für Alkohol durchlässig.

Eine feste Wand, die für bestimmte Ionensorten durchlässig ist, für andere aber nicht, nennt man ein Diaphragma.

Diffusion

Man nennt einen Stofftransport Diffusion, wenn

– ein Stoff A durch einen Stoff B hindurchströmt, wobei A ein Gas ist, B dagegen gasförmig, flüssig oder fest sein kann;
– der Antrieb für den Strom ein Gradient des chemischen Potentials ist.

Die Diffusion ist ein dissipativer Vorgang, es wird Entropie erzeugt.

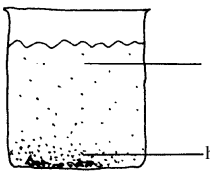
Ein Stoff liege an einer Stelle in höherer Konzentration vor als an einer anderen, z. B. in Wasser gelöste Manganat-Ionen, Abb. 3.6. Der Stoff diffundiert solange von der einen Stelle zur anderen, bis die Konzentration, und damit sein chemisches Potential überall gleich ist: Es herrscht chemisches Gleichgewicht.

Der Mengenstrom ist proportional zum Gradienten des chemischen Potentials:

$$j_n = - \sigma_n \cdot \text{grad}\, \mu$$

Die "Stoffleitfähigkeit" σ_n hängt mit der Diffusionskonstante D zusammen über

$$\sigma_n = \frac{D \cdot \rho_n}{R \cdot T}$$



Die Stoffstromstärke hängt damit ab

- von der Fläche des Strömungskanals
- von seiner Länge (je länger er ist, desto kleiner wird bei gegebener chemischer Spannung grad μ)
- von σ_n.

Man kann die Diffusion z. B. dadurch hemmen, daß man die Entfernung zwischen den beiden Stellen verschiedenen chemischen Potentials sehr groß macht.

Phasenübergänge fest ↔ flüssig ↔ gasförmig

Die Phasenübergänge fest ↔ flüssig und flüssig ↔ gasförmig laufen gewöhnlich völlig ungehemmt ab, d. h. es baut sich keine chemische Spannung zwischen den Phasen auf. Die Phasen stehen nahezu im Gleichgewicht. Nur mit Mühe erreicht man, daß sich Spannungen aufbauen. Doppelt destilliertes Wasser kann man bis 140°C erhitzen, ohne daß es verdampft (Siedeverzug). Das chemische Potential des flüssigen Wassers ist dann größer als das des gasförmigen. Umgekehrt kann man auch Dämpfe unterkühlen ("übersättigter Dampf"), das chemische Potential des Dampfes ist dann größer als das der Flüssigkeit. Entsprechend kann man Flüssigkeiten unterkühlen. Eine kleine Menge staubfreies Wasser kann man bis –30˚C abkühlen, ohne daß das Wasser erstarrt.

Chemische Reaktionen

Man kann den Reaktionswiderstand dadurch groß machen, daß man die Reaktionspartner räumlich trennt. Bringt man sie zusammen, so muß der Widerstand allerdings noch nicht klein sein. Für manche Reaktionen wird er klein, für andere bleibt er aber immer noch sehr groß.

Eine Reaktionen, die spontan sehr schnell abläuft, ist

$$2\ Na + 2\ H_2O \rightarrow 2\ NaOH + H_2$$

$\mu[Na] = 0$ kG, $\mu[H_2O] = -237$ kG, $\mu[NaOH] = -380$ kG,

$\mu[H_2] = 0$ kG, $\Delta\mu = 143$ kG

Bei den meisten Reaktionen ist der Widerstand sehr hoch: Die Reaktionen sind gehemmt. So läuft die Reaktion

$$2\ H_2 + O_2 \rightarrow 2\ H_2O$$

trotz großer chemischer Spannung nicht von selbst ab.

Der Reaktionswiderstand läßt sich auf verschiedene Arten vermindern

– durch Erhöhung der Temperatur

– durch Katalysatoren.

Katalysatoren wirken wie "chemische Schalter". Ist ein geeigneter Katalysator vorhanden, so kann eine sonst gehemmte Reaktion ablaufen. Der Katalysator verändert sich dabei nicht.

In biologischen Systemen laufen Tausende von Reaktionen ab. Die meisten davon sind normalerweise gehemmt. Ihr Ablauf wird durch Katalysatoren, die Enzyme, gesteuert.

Für die Synthese eines Stoffes nach einer gegebenen Reaktionsgleichung sind also zwei Bedingungen zu erfüllen:

– Die chemische Spannung muß die Reaktion in die gewünschte Richtung treiben. Das erreicht man durch geeignete Wahl von Temperaturen und Drücken.

– Der Reaktionswiderstand der gewünschten Reaktion muß klein, der von konkurrierenden Reaktionen groß sein. Das erreicht man durch Katalysatoren.

Kernreaktionen

Wenn man Kernreaktionen betrachtet, darf man den Nullpunkt des chemischen Potentials nicht mehr für jedes chemische Element frei

wählen. Die μ-Werte der chemischen Elemente sind durch die Kernreaktionen aneinander gekoppelt. Die meisten chemischen Elemente – genauer: die mit großer und die mit kleiner Ordnungszahl – sind metastabil. Die Reaktion, d. h. der Zerfall der schweren und die Fusion der leichten, ist stark gehemmt. Kernreaktor und Fusionsreaktor dienen dazu, den Reaktionswiderstand zu vermindern.

3.9 Reversibel ablaufende Reaktionen – elektrochemische Reaktionen

Brennstoffzellen, Akkumulatoren, Monozellen und die verschiedensten Arten von Batterien sind Energieumlader. Die Energie wird mit dem Träger Stoffmenge angeliefert und verläßt die Zelle mit dem Energieträger Elektrizität. Bei den meisten dieser Zellen befinden sich die Reaktionspartner von vornherein im Innern der Zelle, sie werden beim Herstellungsprozeß in die Zelle eingebracht. Nur bei der Brennstoffzelle werden die Reaktionspartner ständig von außen zugeführt.

Abb. 3.7 zeigt das Flußbild einer Brennstoffzelle. Die Energiebilanzgleichung ist

$$\Delta\mu \cdot I_{n(\mathrm{R})} = U \cdot I. \tag{3.4}$$

Hier ist

$$I_{n(\mathrm{R})} = \frac{n(\mathrm{R})}{t}$$

die *Umsatzrate* der Reaktion.

Es gibt auch das Gegenstück zur Brennstoffzelle: eine Zelle, die Energie mit dem Träger Elektrizität bekommt und mit dem Träger Stoffmenge abgibt, Abb. 3.8. Beispiele hierfür sind Elektrolysezellen und der Akkumulator während er geladen wird.

Die Reaktionen, die in solchen Zellen ablaufen, egal ob vorwärts oder rückwärts, heißen elektrochemische Reaktionen.

Bei einer elektrochemischen Reaktion ist die Umsatzrate $I_{n(\mathrm{R})}$ fest an die elektrische Stromstärke I gekoppelt. Wir betrachten als Beispiel die Elektrolyse von Wasser.

An der Anode der Elektrolysezelle läuft die Reaktion

$$2\ H_2O \rightarrow 4\ H^+ + 4\ e^- + O_2$$

ab, an der Kathode

$$4\ H^+ + 4\ e^- \rightarrow 2\ H_2.$$

Mit jedem umgesetzten Mol fließen durch den äußeren Stromkreis 4 mol Elektronen. Nun ist für Elektronen die Ladung pro Stoffmenge gleich der negativen Faraday-Konstante:

$$\frac{Q_{\mathrm{Elektron}}}{n_{\mathrm{Elektron}}} = \frac{-e}{\tau} = -F = -9{,}6 \cdot 10^4\ \frac{\mathrm{C}}{\mathrm{mol}}$$

Pro mol Reaktionsumsatz fließen also $4 \cdot 9{,}6 \cdot 10^4$ C durch den Stromkreis, d. h.

$$I = 4 \cdot F \cdot I_{n(\mathrm{R})}$$

Für andere Reaktionen steht statt der 4 eine andere kleine ganze Zahl z:

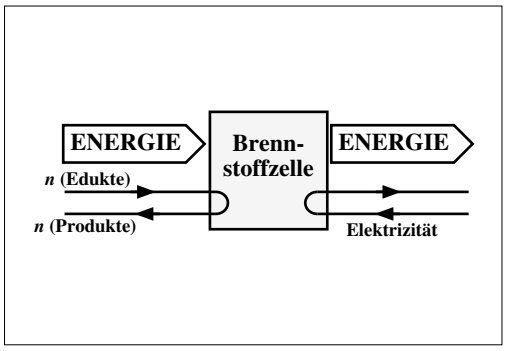


Abb. 3.7. Flußbild einer Brennstoffzelle

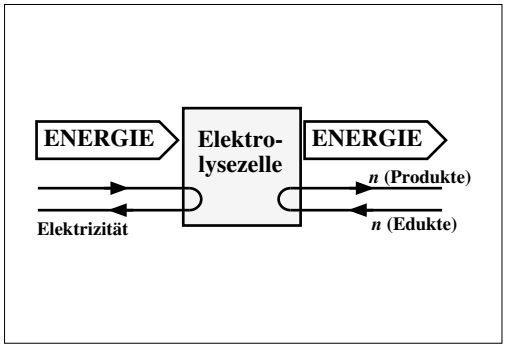


Abb. 3.8. Flußbild einer Elektrolysezelle

$$I = z \cdot F \cdot I_{n(\mathrm{R})} \tag{3.5}$$

Wir setzen (3.5) in die Energiebilanzgleichung (3.4) ein und erhalten:

$$\Delta\mu = z \cdot F \cdot U. \tag{3.6}$$

Diese Gleichung sagt uns, daß sich die chemische Spannung bestimmen läßt, indem man eine elektrische Spannung mißt. Falls die chemische Spannung bekannt ist, kann man mit Hilfe von Gleichung (3.6) die elektrische Spannung der entsprechenden elektrochemischen Zelle berechnen. So ergibt sich für die Wasserstoff-Sauerstoff-Brennstoffzelle:

$$U = \frac{\Delta\mu}{4F} = \frac{474{,}36 \cdot 10^3\,\mathrm{G}}{4 \cdot 9{,}6 \cdot 10^4\,\mathrm{C/mol}} = 1{,}24\,\mathrm{V}$$

3.10 Irreversibel ablaufende Reaktionen – die Entropiebilanz chemischer Reaktionen

Die meisten chemischen Reaktionen laufen frei ab: Die ganze Energie, die beim Reaktionsablauf abgegeben wird, wird zur Entropieproduktion verwendet. Dies ist zum Beispiel der Fall, wenn Kohle, Heizöl, Benzin oder Erdgas in Kraftwerken oder Hausheizungen verbrannt wird.

Die Energiebilanzgleichung lautet:

$$\Delta\mu \cdot I_{n(\mathrm{R})} = T \cdot I_{S\,\mathrm{erz}}.$$

Die erzeugte Entropie läßt sich also berechnen nach

$$I_{S\,\mathrm{erz}} = \frac{\Delta\mu \cdot I_{n(\mathrm{R})}}{T}$$

Man könnte nun erwarten, daß es bei jeder frei ablaufenden Reaktion "warm wird", d. h. daß von den Reaktionsprodukten Entropie abgegeben wird. Das ist aber durchaus nicht immer der Fall.

Wir nehmen noch einmal an, es werde bei einer bestimmten Reaktion keine Entropie erzeugt (so wie es in einer idealen elektrochemischen Zelle der Fall ist). Bei der Reaktion verschwinden die Ausgangsstoffe, und die Endstoffe entstehen.

Die Ausgangsstoffe enthalten eine bestimmte Menge Entropie, und diese muß von den Endstoffen übernommen werden. Zu dieser Entropiemenge gehört nun aber im Allgemeinen bei den Ausgangsstoffen eine andere Temperatur als bei den Endstoffen. Bei manchen Reaktionen ist die Temperatur der Endstoffe niedriger, bei anderen ist sie höher als die der Ausgangsstoffe. Läuft nun die Reaktion frei, d. h. völlig irreversibel, so entsteht neue Entropie. Diese erhöht die Temperatur der Reaktionsprodukte. Es gibt nun aber Reaktionen, deren Reaktionsprodukte bei reversibler Prozeßführung eine so tiefe Temperatur haben, daß die bei irreversibler Prozeßführung erzeugte Entropie nicht ausreicht, um die Reaktionsprodukte auf die Ausgangstemperatur zurückzubringen.

Wenn man eine solche Reaktion bei konstanter Temperatur führen will, muß man also Entropie zuführen. Man nenn diese Reaktionen *endotherm*. Reaktionen, bei denen Entropie abgegeben wird, heißen *exotherm*.

Also: Auch bei endothermen Reaktionen wird Entropie erzeugt. Nur haben die Reaktionsprodukte ein so großes Fassungvermögen für Entropie, daß der großen Entropiemenge nur eine relativ niedrige Temperatur entspricht.

Ein Beispiel für eine endotherme Reaktion ist

$$Ba(OH)_2 \cdot 8\ H_2O + 2\ NH_4NO_3 \rightarrow 2\ NH_3 + 10\ H_2O + Ba(NO_3)_2$$

$Ba(OH)_2 \cdot 8\ H_2O$ und NH_4NO_3 sind kristalline Feststoffe. Die Reaktionsprodukte bilden eine wäßrige Lösung. Die niedrige Temperatur der Produkte läßt sich leicht verstehen: Das Kristallwasser des Bariumhydroxids verwandelt sich in gewöhnliches, flüssiges Wasser. Dies ist eine Art Schmelzprozeß, und zum Schmelzen wird bekanntlich Entropie gebraucht.

4. Gibbssche Fundamentalform, Gibbsfunktion, Gleichgewicht

4.1 System und Zustand

Die Physik beschreibt die realen Objekte auf abstrakte Art: durch die Beziehung zwischen den physikalischen Größen des Objekts. Um eine gewünschte Klasse von Vorgängen zu beschreiben, muß man daher als erstes die Variablen wählen, die das Gewünschte leisten. Zur Beschreibung eines Kondensators z. B. wählt man die Variablen Q, U, E (Energie), $\boldsymbol{E}$ (elektrische Feldstärke), etc. Man wählt normalerweise nicht S, T, $\boldsymbol{p}$ oder $\boldsymbol{H}$ (magnetische Feldstärke), denn man kommt ohne sie aus. Daß man bestimmte Variablen nicht braucht, kann verschiedene Gründe haben: entweder weil diese Variablen während der interessierenden Prozesse konstant sind, oder weil ihre Werte keinen Einfluß auf die Werte der interessierenden Variablen haben. Wenn wir in Zukunft von *den* Variablen eines Systems sprechen, meinen wir nur die uns interessierenden Variablen.

Wir sagen, ein System befinde sich in einem bestimmten Zustand, wenn alle Variablen einen bestimmten Wert haben. Unter System im strengeren Sinne verstehen wir nicht mehr das Objekt, sondern die Menge aller Zustände. Bereits die Wahl der Variablen enthielt Willkür. Was wir als System bezeichnen, enthält nun noch mehr Willkür, denn wir können die Menge der betrachteten Zustände beliebig einschränken. Man tut zwar so, als meine man mit dem System "Kondensator" alle die Zustände, die durch die Beziehung $Q = C \cdot U$ festgelegt sind. Bei realistischer Betrachtung wird man sich aber auf einen winzigen Ausschnitt dieser Zustandsmannigfaltigkeit beschränken, denn auch der beste Kondensator verträgt keine beliebig hohen Spannungen.

4.2 Die Gibbssche Fundamentalform

Wir hatten gesehen, daß sich ein Energiestrom stets beschreiben läßt durch einen Ausdruck der Form

$$P = \xi I_X$$

Im Allgemeinen sind mehrere mengenartige Größen an einem Energiestrom beteiligt. Wir betrachten zunächst nur Energieströme mit einem einzigen "Energieträger".

Wir lassen Energie in ein System hineinfließen, sodaß sich die Energie im System anhäuft. Wir wollen die *Energieänderung* des Systems beschreiben.

Mit der Größe X kann dabei zweierlei passieren. Entweder sie häuft sich im System an (so wie die Energie), oder sie fließt durch das System hindurch und lädt im System die Energie ab. Wir betrachten nacheinander verschiedene Realisierungen der Beziehung $P = \xi I_X$, d. h. Energietransporte mit verschiedenen Energieträgern X.

1. Energiezufuhr mit dem Träger Entropie

Ein Körper wird erwärmt, Abb. 4.1. In den Körper fließt ein Energiestrom der Stärke

$$P = T \cdot I_S$$

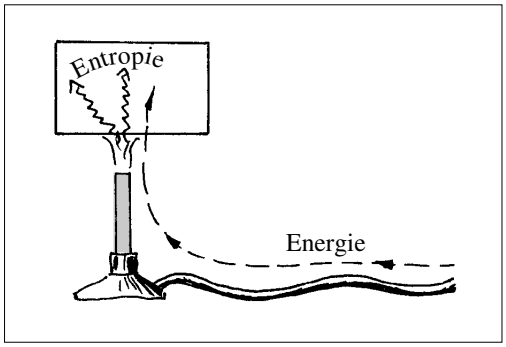


Abb. 4.1. Energie- und Entropieinhalt des Körpers nehmen zu.

hinein. Mit den Bilanzgleichungen $P = dE/dt$ und $I_S = dS/dt$ folgt

$$\frac{dE}{dt} = T\frac{dS}{dt}$$

und daraus

$$dE = T\,dS. \tag{4.1}$$

Diese "Differentialform" sagt uns, um wieviel sich die Energie eines Körpers ändert, wenn ihm die Entropiemenge dS zugeführt wird.

2. Energiezufuhr mit dem Träger Impuls

a) Mit Impulsanhäufung

Ein Fahrzeug wird beschleunigt, Abb. 4.2. In das Fahrzeug fließt ein Energiestrom der Stärke

$$P = \boldsymbol{v} \cdot \boldsymbol{F}$$

hinein. Mit den Bilanzgleichungen $P = dE/dt$ und $\boldsymbol{F} = d\boldsymbol{p}/dt$ folgt

$$\frac{dE}{dt} = \boldsymbol{v}\frac{d\boldsymbol{p}}{dt}$$

und daraus

$$dE = \boldsymbol{v}\,d\boldsymbol{p}. \tag{4.2}$$

Die Beziehung sagt uns, um wieviel sich die Energie eines Körpers ändert, wenn ihm die Impulsmenge $d\boldsymbol{p}$ zugeführt wird.

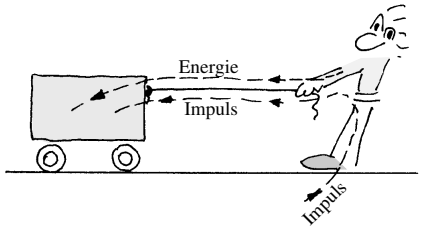


Abb. 4.2. Energie- und Impulsinhalt des Fahrzeugs nehmen zu.

b) Ohne Impulsanhäufung

Eine Feder wird gespannt, Abb. 4.3. In die Feder fließt ein Energiestrom der Stärke

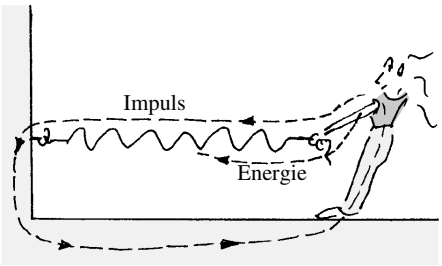
$$P = \boldsymbol{v} \cdot \boldsymbol{F}$$

hinein. Der Impuls häuft sich in der Feder nicht an, er fließt nur hindurch. Mit der Bilanzgleichung für die Energie $P = dE/dt$ und mit $\boldsymbol{v} = d\boldsymbol{s}/dt$ wird

$$\frac{dE}{dt} = \boldsymbol{F}\frac{d\boldsymbol{s}}{dt}$$

und daraus

$$dE = \boldsymbol{F}d\boldsymbol{s}. \tag{4.3}$$



Eine Variante hiervon zeigt Abb. 4.4. Hier wird die Energie in dem Gas in einem Zylinder gespeichert. Wir drücken die Kraft F und die Verschiebung $d\boldsymbol{s}$ durch den Druck p und die Volumenänderung dV aus:

$F = -A \cdot p$ und $ds = (1/A) \cdot dV$,

und erhalten

$$dE = -p\,dV. \tag{4.4}$$

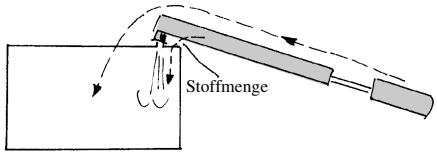
Das Minuszeichen drückt aus, daß die Energie mit abnehmendem Volumen zunimmt.

3. Energiezufuhr mit dem Träger Stoffmenge

In einen Behälter fließt Energie mit einem Stoffstrom hinein, Abb. 4.5. Da jeder Stoff auch Entropie trägt, ist die Energiestromstärke

$P = \mu \cdot I_n + T \cdot I_S$.

Sorgt man dafür, daß die Entropie gleich wieder abfließt, so erhält man Hilfe der Bilanzgleichungen $P = dE/dt$ und $I_n = dn/dt$ für Energie bzw. Stoffmenge



$$\frac{dE}{dt} = \mu \frac{dn}{dt}$$

und daraus

$$dE = \mu \ dn. \tag{4.5}$$

4. Energiezufuhr mit dem Träger Elektrizität

Ein Kondensator wird geladen, Abb. 4.6. Zum Kondensator fließt eine Energiestrom der Stärke

$P = U \cdot I$.

Die Elektrizität häuft sich zwar netto im Kondensator nicht an. Für die Ladung Q einer einzigen Platte gilt aber $I = dQ/dt$. Zusammen mit der Bilanzgleichung für die Energie folgt

$$\frac{dE}{dt} = U \frac{dQ}{dt}$$

und daraus

$$dE = U \ dQ. \tag{4.6}$$

Die Beziehungen (4.1) bis (4.6) haben alle dieselbe Gestalt

$dE = \xi \ dX$.

Wir nennen die Größen X extensive Größen und die Größen ξ intensive. Zu einer bestimmten extensiven gehört immer eine bestimmte intensive Größe. Man sagt, die beiden Größen sind zueinander konjugiert, genauer: energiekonjugiert.

Bei den betrachteten Prozessen änderte sich jeweils nur eine einzige extensive Größe. Im Allgemeinen muß man damit rechnen, daß mehrere extensive Größen ihren Wert gleichzeitig ändern:

$$dE = T \ dS - p \ dV + \mu \ dn + \boldsymbol{v} \ d\boldsymbol{p} + \ldots$$

Das System kann natürlich auch mehrere unabhängige Variablen S_1, S_2,… oder V_1, V_2,…etc. haben. Dann hat der Ausdruck noch mehr Terme. Diese Beziehung zwischen den Differentialen dE und dS, dV, dn, $d\boldsymbol{p}$,…heißt die *Gibbssche Fundamentalform* des betrachteten Systems. Sie hat so viele Terme wie das System unabhängige Variablen hat.

4.3 Gibbsfunktionen

Die Gibbssche Fundamentalform für ein System laute

$dE = T \ dS - p \ dV + \mu \ dn + ...$

Gibt man jeder der extensiven Variablen S, V, n,… einen festen Wert, so hat auch E einen festen Wert. E ist also eine Funktion der extensiven Variablen

$E = E(S, V, n, \ldots)$

Diese Funktion charakterisiert das System vollständig. Zwei Systeme, bei denen diese Funktionen gleich sind, sind im Sinne der Physik gleiche Systeme. Man nennt eine solche Funktion eine *Gibbsfunktion*. In Tabelle 4.1 sind die Gibbsfunktionen einiger einfacher physikalischer Systeme aufgelistet.

System	extensive Variable	Gibbssche Fundamentalform	Gibbsfunktion
Kondensator	Q	$dE = U\,dQ$	$E(Q) = \frac{Q^2}{2C} + E_0$
Kondensator mit variablem Plattenabstand	Q, x	$dE = U\,dQ - F\,dx$	$E(Q,x) = \frac{Q^2 x}{2\varepsilon\varepsilon_0 A} + E_0$
Feder	x	$dE = -F\,dx$	$E(x) = \frac{D}{2}x^2 + E_0$
Massenpunkt	$\boldsymbol{p}$	$dE = \boldsymbol{v}\,d\boldsymbol{p}$	$E(x) = \frac{\boldsymbol{p}^2}{2m} + E_0$

Tabelle 4.1

Nur für sehr wenige Systeme ist die Gibbsfunktion als analytischer Ausdruck bekannt.

Es gibt für jedes System noch andere Gibbsfunktionen als $E = E(S, V, n,\ldots)$. Sie sind zu $E = E(S, V, n,\ldots)$ äquivalent und können daraus (durch Legendretransformation) gewonnen werden.

Name	Zusammenhang mit der Energie	Gibbsfunktion
Energie	E	$E = E(S, V, n)$
Enthalpie	$H = E + p \cdot V$	$H = H(S, p, n)$
freie Energie	$F = E - T \cdot S$	$F = F(T, V, n)$
freie Enthalpie	$G = E + p \cdot V - T \cdot S$	$G = G(T, p, n)$
Hamiltonfunktion	E	$E = E(\boldsymbol{p}, \boldsymbol{q})$
Lagrangefunktion	$L = -E + \boldsymbol{p} \cdot \boldsymbol{v}$	$L = L(\boldsymbol{v}, \boldsymbol{q})$

Tabelle 4.2

Die Gibbsfunktionen der Thermodynamik heißen thermodynamische Potentiale. Gibbsfunktionen der Mechanik sind die Hamiltonfunktion und die dazu äquivalente Lagrangefunktion. Tabelle 4.2 gibt die Definitionen der wichtigsten Gibbsfunktionen wieder.

4.4 Die Zerlegung von Systemen

Die Gibbsfunktion $E = E(X_1, X_2,\ldots X_n)$ ist im Allgemeinen eine sehr komplizierte Funktion der Variablen X_1, $X_2,\ldots X_n$ des Systems. Es kommt aber vor, daß die Funktion, wenigstens in gewissen Wertebereichen der Variablen, eine einfache Struktur annimmt: Manche Gibbsfunktionen zerfallen in “variablenfremde” Terme:

$E = E_A(X_1, X_2,\ldots X_k) + E_B(X_{k+1},\ldots X_n)$

In diesem Fall ist nicht nur dE ein vollständiges Differential, sondern auch dE_A und dE_B einzeln. Das durch $E(X_1, X_2,\ldots X_n)$ beschriebene System verhält sich wie zwei voneinander unabhängige Systeme. Wir sagen, es ist zerlegbar. Die einzelnen variablenfremden Terme haben oft eigene Namen.

Wir betrachten als Beispiel einen Kondensator, der bewegt und erhitzt, und natürlich auch geladen werden darf. Seine Variablen sind also $\boldsymbol{p}$, S und Q, seine Gibbssche Fundamentalform ist also

$dE = \boldsymbol{v}\, d\boldsymbol{p} + T\, dS + U\, dQ$

Die Gibbsfunktion des Kondensators ist

$$E(\boldsymbol{p},S,Q) = \frac{\boldsymbol{p}^2}{2m} + \frac{Q^2}{2C} + E_0(S)$$
$$= E_1(\boldsymbol{p}) + E_2(Q) + E_0(S)$$

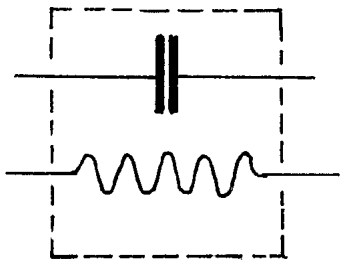
Jeder der drei Terme hängt nur von einer einzigen Variable ab.

Man nennt die Terme

E_1 = kinetische Energie

E_2 = elektrische Feldenergie

E_0 = innere Energie



Manchmal kommt die Zerlegbarkeit eines Systems einfach dadurch zustande, daß es aus räumlich getrennten Teilsystemen besteht, Abb. 4.7. Die Gibbsfunktion des Systems im gestrichelten Kasten ist

$$E(Q,x) = \frac{Q^2}{2C} + \frac{D}{2}x^2 + E_0$$

Oft stellt die Zerlegbarkeit nur eine Näherung dar. So ist die Zerlegung in kinetische und innere Energie nur in nichtrelativistischer Näherung möglich. Die relativistische Gibbsfunktion eines Körpers lautet:

$$E(\boldsymbol{p},S) = \sqrt{c^2\boldsymbol{p}^2 + {E_0}^2(S)}$$

Nur für $c|\boldsymbol{p}| \ll E$ zerfällt sie in

$$E(\boldsymbol{p},S) = \frac{\boldsymbol{p}^2}{2m} + E_0(S)$$

Wir wollen noch zwei Systeme miteinander vergleichen, Abb. 4.8, die dieselben Variablen, und damit dieselbe Gibbssche Fundamentalform haben, nämlich

$dE = U\, dQ - F\, dx$,

von denen aber das eine zerlegbar ist (Abb. 4.8a) und das andere nicht (Abb. 4.8b).

Wir beginnen mit dem ungekoppelten System. Die Gibbsfunktion ist

$$E(Q,x) = \frac{Q^2}{2C} + m\cdot g\cdot x + E_0$$

Wir berechnen das differential dE:

$$dE = \frac{Q}{C} dQ + m \cdot g \cdot dx$$

Vergleich mit der Gibbsschen Fundamentalform liefert

$$U = \frac{Q}{C} \quad \text{und} \quad F = -m \cdot g$$

Und nun das gekoppelte System. Seine Gibbsfunktion ist

$$E(Q, x) = \frac{Q^2 x}{2\varepsilon_0 A} + E_0$$

Daraus folgt

$$dE = \frac{Qx}{\varepsilon_0 A} dQ + \frac{Q^2}{2\varepsilon_0 A} dx$$

und durch Vergleich mit der Gibbsschen Fundamentalform:

$$U = \frac{Qx}{\varepsilon_0 A} \quad \text{und} \quad F = -\frac{Q^2}{2\varepsilon_0 A}$$

Während im ersten Fall jede intensive Variable nur von der zu ihr konjugierten extensiven abhängt,

$U = U(Q)$ F = sogar konstant

haben wir im zweiten eine Kopplung zwischen den Variablen der beiden Terme der Gibbsschen Fundamentalform:

$U = U(Q,x)$ $F = F(Q)$

4.5 Energieformen

Der Name der physikalischen Größe Energie wird oft mit Adjektiven oder Vorsilben versehen. So spricht man von kinetischer, potentieller, elektrischer, chemischer und freier Energie oder von Kern-, Wärme-, Ruh- und Strahlungsenergie. Dieser Einteilung der Energie in verschiedene "Energieformen" liegt aber kein einheitliches Prinzip zu Grunde, sondern sie erfolgt nach unterschiedlichen Gesichtspunkten. Manche der Attribute sollen einfach das System oder den Gegenstand kennzeichnen, in dem die Energie enthalten ist. So meint man mit Strahlungsenergie nichts anderes als die (gesamte) Energie einer ins Auge gefaßten Strahlung – genauso, wie man unter der Elektronenladung die Ladung eines Elektrons und unter der Sonnenmasse die Masse der Sonne versteht. In den meisten Fällen hat man aber beim Benennen der Energieform eine weitergehende Absicht.

Das Bedürfnis danach, die Energie in Formen einzuteilen, ergab sich um die Mitte des vorigen Jahrhunderts, unmittelbar nach der Einführung des Energiebegriffs selbst. Man schloß damals auf die Existenz einer neuen physikalischen Größe, obwohl man kein allgemeines Kennzeichen der Größe, keine allgemeine Meßvorschrift für ihre Werte kannte. Die Energie manifestierte sich in den verschiedensten Systemen und Prozessen auf ganz unterschiedliche Art. Daß man es in den verschiedenen Fällen überhaupt mit derselben Größe zu tun hatte, schloß man daraus, daß sich bei Prozessen bestimmte Kombinationen anderer physikalischer Größen in einem ganz bestimmten Verhältnis änderten. Es existierten sozusagen feste Wechselkurse zwischen diesen Größenkombinationen, die sogenannten Äquivalente. Der bekannteste dieser Wechselkurse war das "mechanische

Wärmeäquivalent". Es war eine große wissenschaftliche Leistung, diese Größenkombinationen als Manifestationen einer einzigen, neuen physikalischen Größe zu erkennen.

Die neue Größe hatte einerseits die schöne Eigenschaft, daß sie sehr allgemeiner Natur war. Sie spielte in den verschiedensten Gebieten der Physik eine Rolle. Sie schaffte eine Verbindung zwischen den verschiedenen physikalischen Teildisziplinen. Andererseits hatte sie aber einen Makel: Sie gab sich nicht immer auf dieselbe Art zu erkennen, so wie man es von einer ordentlichen physikalischen Größe erwartet hätte. Sie hatte keine Eigenschaft, an der man sie immer erkennen, über die man ihren Wert in jedem Fall bestimmen konnte. Aus diesem Grunde sahen auch manche Physiker in ihr nicht mehr als eine mathematische Hilfsgröße. Auf jeden Fall erschien es aber vernünftig, die verschiedenen Größenkombinationen, die die verschiedenen Gewänder der Energie darstellten, als Energieformen zu bezeichnen. Die Energie offenbarte sich nicht immer auf dieselbe Art, sondern immer nur in der einen oder anderen "Form".

Dies war jedenfalls der Stand der Dinge bis etwa zur Jahrhundertwende. Wir werden später sehen, daß, im Lichte der Physik des 20. Jahrhunderts, der Begriff der Energieform überflüssig ist, genauso überflüssig, wie es etwa der Begriff der Impuls- oder Entropieform wäre. Da sich aber der Begriff der Energieform bis heute erhalten hat, wollen wir zunächst noch ein paar Bemerkungen zu den physikalischen Grundlagen der Einteilung der Energie in Formen machen.

Bei der Einteilung der Energie in Formen muß man beachten, daß zwischen zwei Einteilungsverfahren zu unterscheiden ist.

1) Nach dem einen Verfahren werden Energieänderungen und Energieströme klassifiziert. Wir haben gesehen, daß jeder Energiestrom begleitet ist vom Strom einer anderen mengenartigen Größe. Je nach dem, um welche Größe es sich handelt, spricht man von einem Energietransport in der einen oder anderen Form,Tabelle 4.3.

2) Nach dem anderen Verfahren ordnet man gespeicherter Energie, d. h. der in einem System oder Teilsystem enthaltenen Energie, einen Namen zu. Wir hatten das Verfahren im vorigen Abschnitt schon kurz angesprochen. Wenn die Gibbsfunktion eines Systems in variablenfremde Summanden zerfällt, so gibt man den Summanden oft eigene Namen wie kinetische Energie, potentielle Energie, Spannenergie (einer Feder) und innere Energie.

Es ist sehr ungeschickt, die Produkte beider Einteilungsverfahren mit demselben Namen, nämlich Energieformen, zu bezeichnen. Tatsächlich werden auch die beiden Typen von Energieformen in der Literatur oft durcheinandergebracht.

Der klarste Umgang mit dem Problem besteht wohl darin, daß man die einzelnen Namen ganz vermeidet. Tatsächlich ist der Begriff der Energieform aus heutiger Sicht nicht nur überflüssig, sondern auch irreführend. Von Formen der Energie zu sprechen legt nahe, daß es sich bei diesen Formen um verschiedene physikalische Größen handelt, mit der merkwürdigen Eigenschaft, daß man eine in die andere umwandeln kann. Es legt auch nahe, daß die Energie in verschiedenen Formen verschiedene Eigenschaften hat. Dies ist natürlich nicht der Fall.

Seitdem wir die spezielle Relativitätstheorie kennen, wissen wir, daß die Energie eine eigenständige physikalische Größe ist, und nicht nur eine abgeleitete Rechengröße. Über Formen der Energie zu sprechen ist deshalb heute genauso unbegründet, wie wenn man über verschiedene Formen der elektrischen Ladung spräche, je nachdem, ob die Ladung von Elektronen, Protonen oder Myonen getragen wird. Die

	Name der Austauschform
$P = \boldsymbol{v} \cdot \boldsymbol{F}$	Arbeit
$P = T \cdot I_S$	Wärme
$P = U \cdot I$	elektrische Energie
$P = \mu \cdot I_n$	chemische Energie

Tabelle 4.3

Relativitätstheorie sagt uns, welche allgemeinen Kennzeichen die Energie hat. Aus der Energie-Masse-Äquivalenz folgt nämlich, daß die Energie genau diejenigen Eigenschaften hat, die wir von der Masse kennen: Schwere und Trägheit.

Um die verschiedenen Energietransporte in Tabelle 4.3 voneinander zu unterscheiden, braucht man nicht von verschiedenen Formen der Energie zu sprechen; es genügt anzugeben, welche mengenartige Größe neben der Energie noch übertragen wird. Statt z. B. von Energie in Form von Wärme zu sprechen, sagt man einfach, daß neben dem Energiestrom noch ein Entropiestrom fließt. Oder man bezeichnet, wie wir es hier schon oft getan haben, die begleitende Größe als den *Energieträger*.

Auch für die Summanden der Gibbsfunktion ist der Name Energieform eher irreführend. Es handelt sich schließlich bei diesen Summanden immer um Teilsysteme. Wenn man sich auf einen solchen Summanden beziehen will, ist es fast immer klarer, das Teilsystem zu nennen, auf den sich der Summand bezieht, statt die Energie mit einem Adjektiv zu versehen. So ist es richtiger, von der Energie des Feldes eines Kondensators zu sprechen als von der potentiellen Energie der einen Kondensatorplatte im Feld der anderen.

4.6 Zustandsgleichungen

Wir bilden das Differential der Gibbsfunktion $E(S, V, n,\ldots)$:

$$dE = \frac{\partial E(S,V,n)}{\partial S}\,dS + \frac{\partial E(S,V,n)}{\partial V}\,dV + \frac{\partial E(S,V,n)}{\partial n}\,dn$$

Der Vergleich mit

$$dE = T\,dS - p\,dV + \mu\,dn$$

liefert

$$\frac{\partial E(S,V,n)}{\partial S} = T(S,V,n)$$

$$\frac{\partial E(S,V,n)}{\partial V} = -p(S,V,n)$$

$$\frac{\partial E(S,V,n)}{\partial n} = \mu(S,V,n)$$

Die Kenntnis der drei Funktionen $T = T(S, V, n)$, $p = p(\mathrm{S}, V, n)$ und $\mu(S, V, n)$ ist (von einem konstanten Term abgesehen) äquivalent zur Kenntnis der Gibbsfunktion. Man nennt diese drei Funktionen *Zustandsgleichungen*. Sie spielen in der Thermodynamik eine wichtige Rolle, denn oft kennt man von einem System nicht alle Zustandsgleichungen, also auch nicht die Gibbsfunktion. Für viele Zwecke ist aber die Kenntnis einer einzigen Zustandsgleichung ausreichend.

Die Zustandsgleichungen sind nicht unabhängig voneinander. Das sieht man so: Wir bilden

$$\frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{\partial E(S,V,n)}{\partial S}\right) = \frac{\partial T(S,V,n)}{\partial V}$$

und

$$\frac{\partial}{\partial S}\left(\frac{\partial E(S,V,n)}{\partial V}\right) = -\frac{\partial p(S,V,n)}{\partial S}$$

Da die linken Seiten gleich sind, muß auch gelten:

$$\frac{\partial T(S,V,n)}{\partial V} = -\frac{\partial p(S,V,n)}{\partial S}$$

Dies ist eine Bedingung, die die beiden Zustandsgleichungen $T(S, V, n)$ und $p(S, V, n)$ erfüllen müssen.

Auf analoge Art erhält man die beiden folgenden Beziehungen:

$$\frac{\partial T(S,V,n)}{\partial n} = \frac{\partial \mu(S,V,n)}{\partial S}$$

$$\frac{\partial p(S,V,n)}{\partial n} = -\frac{\partial \mu(S,V,n)}{\partial V}$$

Gleichungen dieses Typs nennt man *Maxwellbeziehungen*. Es gibt davon noch mehr. Wir wollen uns drei weitere Maxwellbeziehungen beschaffen. Wir verfahren ähnlich wie oben, bilden aber nicht das Differential von der Energie, sondern von

$G = E + p \cdot V - T \cdot S$

Es ist

$$dG = \frac{\partial G(T,p,n)}{\partial T}dT + \frac{\partial G(T,p,n)}{\partial p}dp + \frac{\partial G(T,p,n)}{\partial n}dn \qquad (4.1)$$

Außerdem ist

$dG = d(E + pV - TS)$

$= T\,dS - p\,dV + \mu\,dn + p\,dV + V\,dp - T\,dS - S\,dT$

$= V\,dp - S\,dT + \mu\,dn$

Der Vergleich mit Gleichung (4.1) liefert:

$$\frac{\partial G(T,p,n)}{\partial T} = -S(T,p,n)$$

$$\frac{\partial G(T,p,n)}{\partial p} = V(T,p,n)$$

$$\frac{\partial G(T,p,n)}{\partial n} = \mu(T,p,n)$$

Wir haben hier die drei Zustandsfunktionen $S = S(T, p, n)$, $V = V(T, p, n)$ und $\mu = \mu(T, p, n)$ erhalten. Auch diese sind zur Kenntnis einer beliebigen Gibbsfunktion äquivalent. Diese drei Zustandsfunktionen sind deshalb besonders beliebt, weil sie als Argumente Variablen enthalten, deren Werte im Experiment leicht vorgegeben werden können. $S = S(T, p, n)$ erhält man direkt aus der Entropiekapazität bei konstantem Druck C_S^p, die man leicht messen kann. Den Zusammenhang $V = V(T, p, n)$, die sogenannte *thermische Zustandsgleichung*, kann man auch leicht durch Messung bestimmen. Diese Funktion hat außerdem die Besonderheit, daß sie für verdünnte Systeme eine sehr einfache, universelle Form annimmt, nämlich:

$$V(T,p,n) = R\frac{n \cdot T}{p}$$

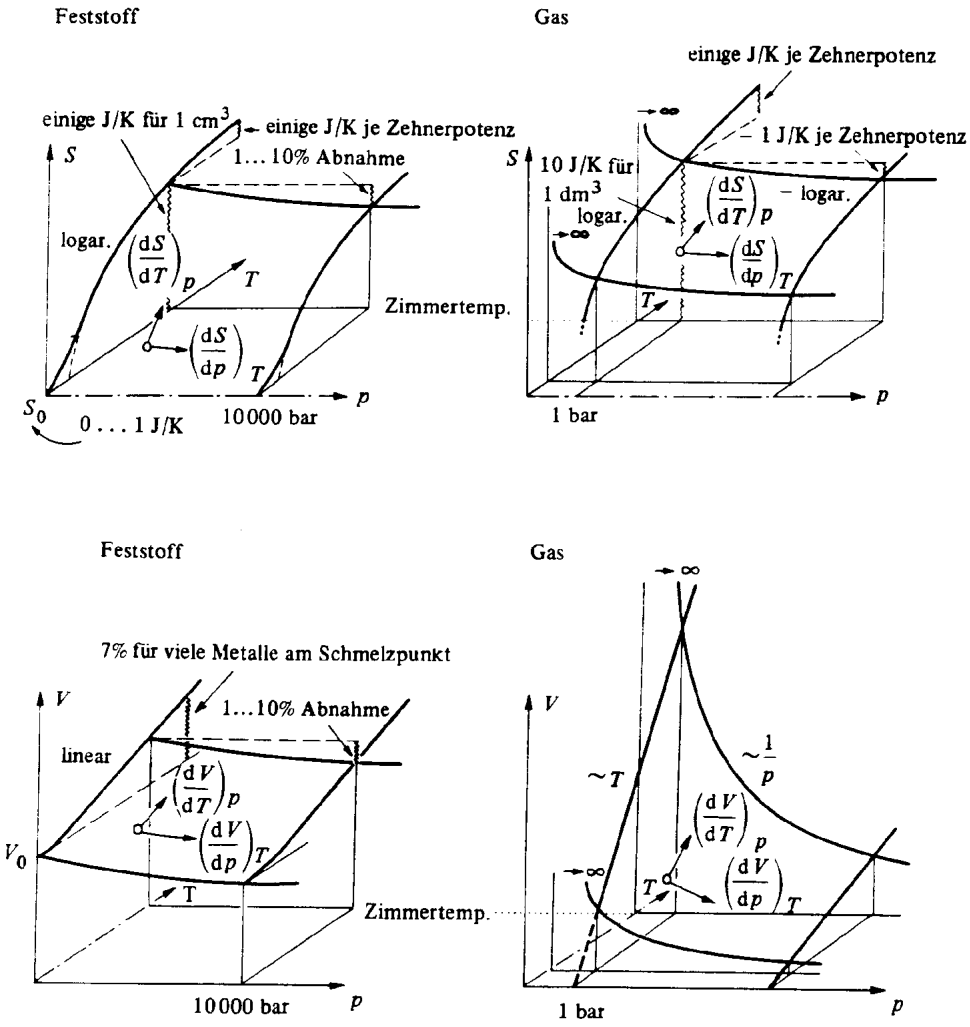


Abb. 4.9. Die Zustandfunktionen $S(p, T)$ (oben) und $V(p, T)$ (unten) für einen Feststoff (links) und ein Gas(rechts)

Hier ist R die *Gaskonstante* (siehe auch Abschnitt 3.2):

$R = 8{,}31441$ Ct/mol.

Auch die Zustandsfunktionen $S = S(T, p, n)$, $V = V(T, p, n)$ und $\mu = \mu(T, p, n)$ sind nicht unabhängig voneinander. Es gelten die Maxwellbeziehungen:

$$-\frac{\partial S(T,p,n)}{\partial p} = \frac{\partial V(T,p,n)}{\partial T} \tag{4.2a}$$

$$-\frac{\partial S(T,p,n)}{\partial n} = \frac{\partial \mu(T,p,n)}{\partial T} \tag{4.2b}$$

$$\frac{\partial V(T,p,n)}{\partial n} = \frac{\partial \mu(T,p,n)}{\partial p} \tag{4.2c}$$

Die Hilfsgröße *G*, die wir zur Herleitung benutzt haben, ist in diesen Beziehungen nicht mehr enthalten. Die Aussagen der Maxwellbeziehungen sind sehr einfach, aber vielleicht manchmal überraschend. So sagt Gleichung (4.2b), daß die Änderung des chemischen Potentials mit der Temperatur, für die man zunächst sicher keine ausgeprägte Anschauung hat, bis auf das Vorzeichen einfach gleich der Änderung der Entropie mit der Menge, d. h. gleich der molaren Entropie ist.

Beispiele:

Feststoffe und Gase

Abbildung 4.9 zeigt für festgehaltenes *n* die Zustandsfunktionen *S*(*p*, *T*) und *V*(*p*, *T*) für Feststoffe und Gase.

Kondensator mit variablem Plattenabstand

Das System ist nicht zerlegbar. Wir nennen den Plattenabstand *x*.

Eine Gibbsfunktion ist:

$$E(x,Q) = \frac{Q^2 x}{2\varepsilon\varepsilon_0 A} + E_0$$

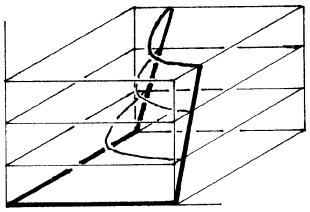
$$dE = \frac{\partial E(Q,x)}{\partial Q} dQ + \frac{\partial E(Q,x)}{\partial x} dx$$

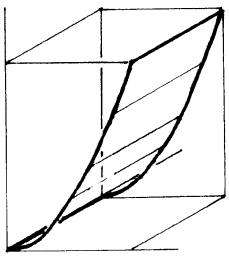
Der Vergleich mit der Gibbsschen Fundamentalform

$dE = U\, dQ - F\, dx$

liefert

$$U(Q,x) = \frac{\partial E(Q,x)}{\partial Q} = \frac{Q \cdot x}{\varepsilon\varepsilon_0 A} \qquad F(Q,x) = -\frac{\partial E(Q,x)}{\partial x} = -\frac{Q^2}{2\varepsilon\varepsilon_0 A}$$





Die Zustandsfunktionen $U(Q, x)$ und $F(Q, x)$ sind nicht unabhängig voneinander, es gilt die Maxwellbeziehung:

$$\frac{\partial U(Q,x)}{\partial x} = -\frac{\partial F(Q,x)}{\partial Q}$$

$$\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{Q \cdot x}{\varepsilon\varepsilon_0 A}\right) = \frac{\partial}{\partial Q}\left(\frac{Q^2}{2\varepsilon\varepsilon_0 A}\right)$$

$$\frac{Q}{\varepsilon\varepsilon_0 A} = \frac{Q}{\varepsilon\varepsilon_0 A}$$

Die beiden Seiten sind gleich, aber ungleich null. Die Variablen *Q* und *x* sind aneinander gekoppelt. Abb. 4.10 zeigt $U(Q, x)$ und $U(Q, x)$.

4.7 Lineare Approximation der Gibbsfunktion

Der Kenntnis der Gibbsfunktion $Y(X_1, X_2, \ldots X_n)$ ist die Kenntnis von n Zustandsgleichungen äquivalent. Dabei ist mit Kenntnis nicht unbedingt gemeint, daß ein analytischer Ausdruck bekannt sein muß. Die Kenntnis kann auch in Wertetafeln oder Diagrammen bestehen.

Selbstverständlich kennt man eine Gibbsfunktion oder die entsprechenden Zustandsfunktionen eines Objekts nur in einem begrenzten Wertebereich der Variablen.

Für viele Zwecke ist es ausreichend, die Zustandsfunktionen in einem sehr kleinen Wertebereich zu kennen, so daß alle Beziehungen zwischen den Variablen der Zustandsfunktionen durch lineare Abhängigkeiten approximiert werden können.

Die Zustandsgleichungen seien $V(T, p)$ und $S(T, p)$. Wenn S und V für ein Wertepaar $\{T_0, p_0\}$ gegeben sind, also $V(T_0, p_0)$ und $S(T_0, p_0)$, so kann man Volumen und Entropie in der Nachbarschaft dieses unabhängigen Koordinatenpunktes berechnen, wenn man die Ableitungen

$$\frac{\partial V(T,p)}{\partial T}, \quad \frac{\partial V(T,p)}{\partial p}, \quad \frac{\partial S(T,p)}{\partial T} \text{ und } \frac{\partial S(T,p)}{\partial p}$$

an der Stelle $\{T_0, p_0\}$ kennt.

Nun sind der erste und der letzte dieser Differentialquotienten auf Grund der Maxwellbeziehung (4.2a) gleich.

In einer kleinen Umgebung der Stelle $\{T_0, p_0\}$ ist daher die Kenntnis von zwei Funktionswerten ($V(T_0, p_0)$ und $S(T_0, p_0)$) und *drei* Ableitungen, d. h. fünf Zahlen, der Kenntnis der Gibbsfunktion äquivalent. Es ist zweckmäßig, die Ableitungen auf die "Größe" des Systems zu beziehen, d. h. durch extensive Größen zu dividieren. Die so erhaltenen *Koeffizienten* tragen besondere Namen und sind in Tabellen aufgeführt:

$$\kappa = -\frac{1}{V}\frac{\partial V(T,p)}{\partial p} = \text{ Kompressibilität}$$

$$\alpha = \frac{1}{V}\frac{\partial V(T,p)}{\partial T} = \text{ thermischer Volumenausdehnungskoeffizient}$$

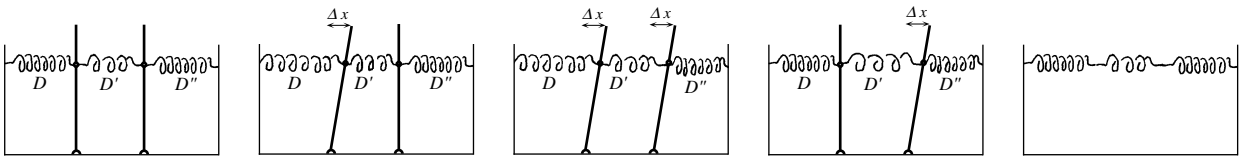
$$c_S{}^p = \frac{1}{n}\frac{\partial S(T,p)}{\partial T} = \text{ molare Entropiekapazität}$$

Statt der letzten dieser drei Beziehungen benutzt man häufiger

$$c_p = \frac{T}{n}\frac{\partial S(T,p)}{\partial T} = \text{ molare Wärmekapazität}$$

Selbstverständlich lassen sich noch andere Ableitungen bilden. Insgesamt sind aber nur drei voneinander unabhängig (solange wir bei zwei unabhängigen Variablen bleiben). So läßt sich z. B. der *Druckkoeffizient*

$$\beta = \frac{\partial p(T,V)}{\partial T} = \text{ Druckkoeffizient}$$


D
D′
D″
Δx
Δx
Δx

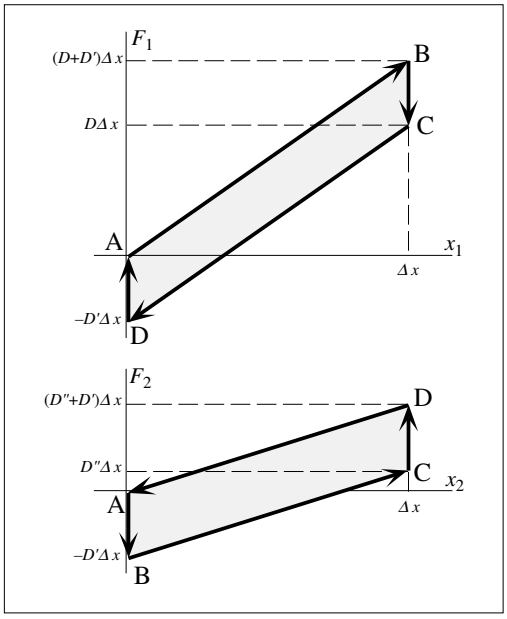


Abb. 4.13. Der Kreisprozeß von Abb. 4.14 im F_1-x_1- und im F_2-x_2-Diagramm

Es ist zweckmäßig, Kreisprozesse in zwei ξ-X-Diagrammen darzustellen, Abb. 4.13.

Der Flächeninhalt jeder der beiden geschlossenen Kurven stellt die Energie dar, die bei einmaligem Durchlaufen des Kreisprozesses zu Eingang 1 hinein- und aus Eingang 2 herausfließt.

In diesem mechanischen Gebilde ist die mittlere Feder D' für die Kopplung verantwortlich. Ohne sie wäre die Gibbsfunktion zerlegbar, und das System könnte nicht als "Energiewandler" arbeiten. Die Energie, die man bei Eingang 1 hineinsteckt, könnte man nur bei Eingang 1 wieder herausholen. Das Gerät stellte zwei voneinander unabhängige Energiespeicher dar.

Als zweites Beispiel für einen Kreisprozeß betrachten wir einen Kondensator mit variablem Plattenabstand. Er stellt einen elektromechanischen Energieumlader dar, Abb. 4.14. In Abb. 4.15 ist der Prozeß im U-Q- und im F-x-Diagramm dargestellt.

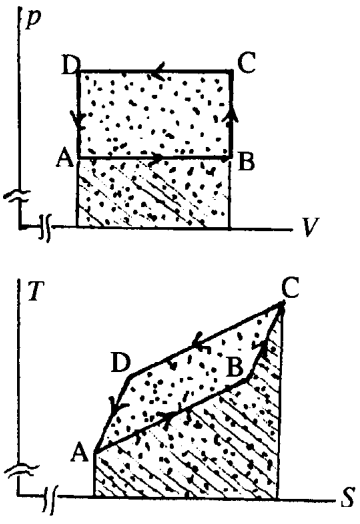
Schließlich betrachten wir als drittes Beispiel eine Wärmepumpe. Arbeitssystem ist ein Gas fester Stoffmenge, Abb. 4.16. Wir nehmen an, daß wir die Gibbsfunktion nicht kennen und verwenden statt dessen die vier empirischen Koeffizienten C_S^p, C_S^V, α und β (wobei einer von den drei anderen abhängt). Abb. 4.17 zeigt den Kreisprozeß im p-V- und im T-S-Diagramm.

Die Kopplung zwischen den Variablen äußert sich darin, daß die Steigungen der T-S-Kurven für p = const und V = const verschieden sind, daß also C_S^p und C_S^V, verschieden sind. Ein Feststoff eignet sich nicht als Arbeitssubstanz für eine Wärmekraftmaschine oder eine Wärmepumpe, denn sein Volumen läßt sich praktisch nicht verändern, seine Gibbssche Fundamentalform ist also $dE = T\,dS$.

4.9 Warum die Energieform Wärme nicht in einem System enthalten sein kann

Wir hatten bereits betont, daß es ein sehr unglücklicher Griff war, als man dem Ausdruck $T\,dS$ einen eigenen Namen gegeben hat. Er heißt aber nun aber einmal Wärme, und das hat erfahrungsgemäß zur Folge, daß man bestimmte Erwartungen an ihn knüpft, die er nicht erfüllen kann – besonders diese:

> "Wenn ein System Wärme aufnimmt, so muß diese, nachdem es sie aufgenommen hat, drinstecken."

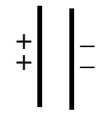


Um uns davon zu überzeugen, daß dieser Satz falsch ist, betrachten wir ein Gas und bringen es auf zwei verschiedene Arten in je zwei Schritten aus einem Anfangszustand in einen Endzustand: Wir gehen von Zustand A (siehe voriger Abschnitt) einmal über B, und einmal über D in Zustand C und fragen beide Male nach der aufgenommenen Energie, Abb. 4.18.

Auf dem Weg A-B-C nimmt das Gas den der schraffierten Fläche in Abb. 4.18a entsprechenden Betrag an Wärme auf, denn diese Fläche stellt gerade $\int TdS$ dar. Außerdem gibt es den in Abb. 4.18b schraffierten Betrag an Arbeit ab.

Auf dem Weg A-D-C nimmt das Gas den der punktierten Fläche (Abb. 4.18a) entsprechenden Betrag an Wärme auf und gibt den in Abb. 4.18b punktierten Betrag an Arbeit ab.

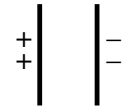
Anfangs- und Endzustand sind auf beiden Wegen gleich, die aufgenommene Wärme ist aber verschieden. Um wieviel hat die Wärme des Gases zugenommen? Offenbar eine sinnlose Frage. Das Entsprechende gilt auch für die Arbeit.

A 

$Q = Q_1 \quad U = \frac{Q_1 x_1}{\varepsilon_0 A}$

$x = x_1 \quad F = \frac{Q_1^2}{2\varepsilon_0 A}$

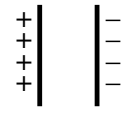
Auseinanderziehen der Platten bei konstanter Ladung

B 

$Q = Q_1 \quad U = \frac{Q_1 x_2}{\varepsilon_0 A}$

$x = x_2 \quad F = \frac{Q_1^2}{2\varepsilon_0 A}$

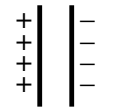
Ladungszufuhr bei konstantem Plattenabstand

C 

$Q = Q_2 \quad U = \frac{Q_2 x_2}{\varepsilon_0 A}$

$x = x_2 \quad F = \frac{Q_2^2}{2\varepsilon_0 A}$

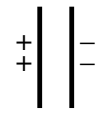
Vermindern des Plattenabstands bei konst. Ladung

D 

$Q = Q_2 \quad U = \frac{Q_2 x_1}{\varepsilon_0 A}$

$x = x_1 \quad F = \frac{Q_2^2}{2\varepsilon_0 A}$

Ladungsentnahme bei konstantem Plattenabstand

A 

$Q = Q_1 \quad U = \frac{Q_1 x_1}{\varepsilon_0 A}$

$x = x_1 \quad F = \frac{Q_1^2}{2\varepsilon_0 A}$

4.14. Kreisprozeß mit einem Kondensator mit variablem Plattenabstand

A

$V = V_0$
$p = p_0$
$S = S_0$
$T = T_0$

Entropiezufuhr bei p = const, bis $T = T_0 + \Delta T$ ist

B

$V = V_0(1 + \alpha\Delta T)$
$p = p_0$
$S = S_0 + C_S{}^p \Delta T$
$T = T_0 + \Delta T$

Entropiezufuhr bei V = const, bis $T = T_0 + 2\Delta T$ ist

C

$V = V_0(1 + \alpha\Delta T)$
$p = p_0 + \beta\Delta T$
$S = S_0 + C_S{}^p \Delta T + C_S{}^V \Delta T$
$T = T_0 + 2\Delta T$

Entropieentnahme bei p = const, bis $T = T_0 + \Delta T$ ist

D

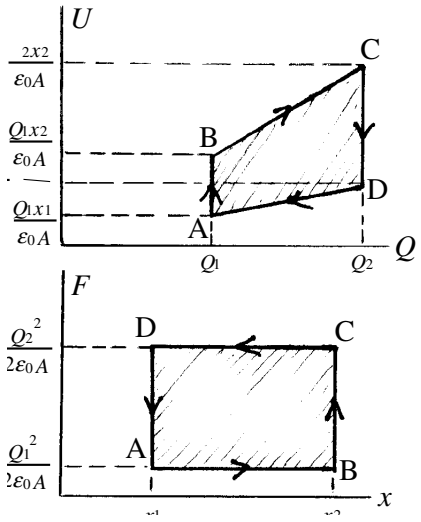
$V = V_0$
$p = p_0 + \beta\Delta T$
$S = S_0 + C_S{}^V \Delta T$
$T = T_0 + \Delta T$

Entropieentnahme bei V = const, bis $T = T_0$ ist

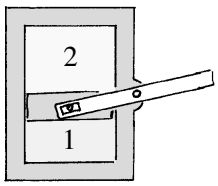
A

$V = V_0$
$p = p_0$
$S = S_0$
$T = T_0$

4.16. Kreisprozeß mit einem Gas



4.15. Der Kreisprozeß von Abb. 4.16 im U-Q- und im F-x- Diagramm



$dE = (-p_1 + p_2)\, dV + \ldots$

$dE = (U_1 - U_2)\, dQ + \ldots$

$dE = (T_1 - T_2)\, dS + \ldots$

Abb. 4.19. Drei Systeme, die aus aneinander gekoppelten Teilsystemen bestehen

Abb. 4.20. Die Systeme von Abb. 4.19 mit je einem Dissipator

Sinnvoll dagegen sind alle Fragen nach den Werten physikalischer Größen:

Um wieviel hat die Entropie oder das Volumen zugenommen?

Um wieviel haben sich die Werte von Temperatur und Druck geändert?

Bei mengenartigen Größen darf und soll man die Frage sogar so formulieren: "Wieviel davon steckt in dem System, wieviel ist darin *enthalten*?"

4.10 Gleichgewichte

Wir betrachten zwei Systeme 1 und 2, deren Gibbssche Fundamentalformen einen Term $\eta\, dY$ gemeinsam haben, d.h. es ist $dE_1 = \eta_1\, dY_1 + \ldots$ und $dE_2 = \eta_2\, dY_2 + \ldots$. Die beiden Systeme seien nun so aneinander gekoppelt, daß die Summe der extensiven Variablen konstant ist:

$$Y_1 + Y_2 = \text{const} \quad \Rightarrow \quad dY_1 = -\, dY_2 = dY$$

Die Gibbssche Fundamentalform des Gesamtsystems ist daher:

$$dE = = (\eta_1 - \eta_2)\, dY + \ldots.$$

Abb. 4.19 zeigt drei Beispiele.

Wir wollen nun Prozesse betrachten, bei denen $dE < 0$ ist, und bei denen die abgegebene Energie zur Entropieerzeugung benutzt wird, Abb. 4.20.

Praktisch kann man die in den drei Abbildungen dargestellten "Dissipatoren" (Stoßdämpfer, elektrischer Widerstand und Bremse) auch weglassen, denn Möglichkeiten für Entropieerzeugung sind ohnehin fast immer vorhanden.

Beziehen wir den Dissipator in unser System mit ein, so wird $dE = 0$ und die Gibbsschen Fundamentalformen für die drei betrachteten Systeme lauten:

$$(-p_1 + p_2)dV + T\, dS_{\text{erz}} = 0$$

$$(U_1 - U_2)dQ + T\, dS_{\text{erz}} = 0$$

$$(T_1 - T_2)dS + T\, dS_{\text{erz}} = 0$$

oder allgemein:

$$(\eta_1 - \eta_2)\, dY + T\, dS_{\text{erz}} = 0$$

Da diese Prozesse mit Entropieerzeugung verbunden sind, laufen sie von selbst ab, allerdings nur dann, wenn $(\eta_1 - \eta_2)\, dY$ nicht gleich null ist.

In diesem Produkt könnte der zweite Faktor, nämlich dY, gleich null sein. Das würde einfach bedeuten, daß der Prozeß gehemmt ist. Wir setzen voraus, daß das nicht der Fall ist. Irgendwann wird nun aber der erste Faktor $(\eta_1 - \eta_2)$ gleich null, und der Prozeß kommt zum Stillstand: Es herrscht Gleichgewicht zwischen den Teilsystemen bezüglich der Variable Y.

Gleichgewicht besteht also zwischen zwei Teilsystemen immer nur in Bezug auf die Änderung einer bestimmten extensiven Variable. Es gibt kein Gleichgewicht an sich. Man muß also zwischen verschiede-

nen Arten von Gleichgewichten unterscheiden, Abb. 4.21.

Die Gesamtenergie der beiden Teilsysteme, ohne Dissipator, nimmt während des Einstellvorgangs des Gleichgewichts ab. Der Gleichgewichtszustand ist also ein *Zustand minimaler Energie*. Oft findet die Dissipation innerhalb der Systeme 1 und 2 statt. Dann kann der Dissipator nicht mehr abgetrennt werden, die erzeugte Entropie bleibt im Gesamtsystem stecken. In diesem Fall ist $dE = 0$ und $dS > 0$. Der Gleichgewichtszustand ist jetzt der *Zustand maximaler Entropie*.

Gleichgewichte haben eine besondere Bedeutung für die Zahl der unabhängigen Variablen eines Systems.

Das System in Abb. 4.22a hat zwei unabhängige Variablen: U_{oben} und U_{unten}. In Abb. 4.22b sind die beiden Kondensatoren immer im elektrischen Gleichgewicht, das System hat nur noch eine unabhängige Variable: $U_{\text{oben}} = U_{\text{unten}}$. Von dieser Eigenschaft machen wir ständig Gebrauch, etwa wenn wir für einen Kondensator nur eine einzige Spannung angeben und nicht 2 oder 100, Abb. 4.22c.

Auch wenn wir sagen, das Gas in einem Behälter habe die Temperatur T, machen wir davon Gebrauch, daß alle räumlichen Bereiche des Gases miteinander im thermischen und im Druckgleichgewicht stehen. Manchmal befinden sich mehrere Teilsysteme am selben Ort, und sie sind entweder im Gleichgewicht, oder sie sind es nicht: So befinden sich Elektronen und Phononen (Gitterschwingungen) eines Festkörpers normalerweise im thermischen Gleichgewicht, der Festkörper hat eine einzige Temperatur. Man kann aber die Teilsysteme aus dem Gleichgewicht bringen, sodaß sie verschiedene Temperaturen haben.

Die Existenz von Gleichgewichten ist der Grund dafür, daß man den Zustand eines Gases, das aus 10^{23} Molekülen besteht, und entsprechend viele Variablen hat, mit nur 3 unabhängigen Variablen, nämlich S, V und n beschreiben kann.

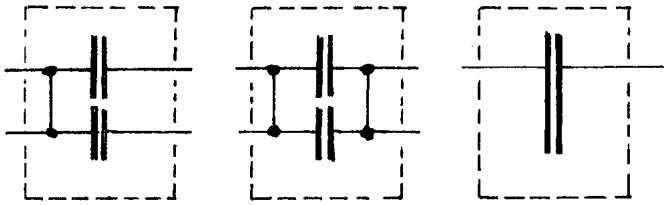
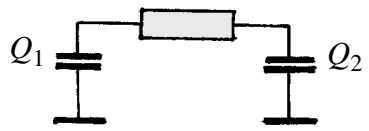


Abb. 4.22. (a) System mit zwei unabhängigen Variablen. (b) Die beiden Kondensatoren sind immer im elektrischen Gleichgewicht. (c) Die Teile des Kondensators sind miteinander im Gleichgewicht



elektrisches Gleichgewicht: $dQ_1 = -\,dQ_2$, $U_1 = U_2$

chemisches Gleichgewicht: $dn_1 = -\,dn_2$, $\mu_1 = \mu_2$

Impulsgleichgewicht: $d\boldsymbol{p}_1 = -\,d\boldsymbol{p}_2$, $\boldsymbol{v}_1 = \boldsymbol{v}_2$

Kräftegleichgewicht: $dx_1 = -\,dx_2$, $F_1 = F_2$

magnet. Gleichgewicht: $d\Phi_1 = -\,d\Phi_2$, $I_1 = I_2$

thermisches Gleichgewicht: $dS_1 = -\,dS_2 + dS_{\text{erz}}$, $T_1 = T_2$

Druckgleichgewicht: $dV_1 = -\,dV_2$, $p_1 = p_2$

Abb. 4.21. Verschiedene Arten von Gleichgewichten

4.11 Fließgleichgewichte

Beim Einstellen eines gewöhnlichen Gleichgewichts wird Entropie erzeugt, und zwar insgesamt so viel, wie es das System zuläßt: Ist das Gleichgewicht erreicht, so ist keine weitere Entropieerzeugung möglich, und die Entropieproduktionsrate Σ_S wird null.

Es passiert nun aber auch häufig, daß ein System Zustände durchläuft, und schließlich in einem Zustand zum Stillstand kommt, in dem Σ_S nicht gleich null ist. Mit "zum Stillstand kommen" ist gemeint, daß alle Variablen des Systems zeitlich konstante Werte annehmen. Einen solchen Zustand nennt man einen *stationären Zustand* oder ein *Fließgleichgewicht*.

Fließgleichgewicht:
Variablenwerte sind zeitlich konstant, aber $\Sigma_S \neq 0$

Da die Entropieproduktionsrate ungleich null ist, muß dem System ständig Energie zugeführt werden:

$$P = T \cdot \Sigma_S$$

Ein Gleichgewicht stellt sich immer zwischen Teilsystemen ein. Wir betrachten wieder den einfachsten Fall, nämlich den, daß nur zwei Teilsysteme vorliegen, Abb. 4.25: Zwei Widerstände sind hintereinander an ein Netzgerät angeschlossen, das eine konstante Spannung U_0 liefert. Wenn der Schalter geschlossen wird, verteilt sich die Spannung auf die Widerstände:

$$U_0 + U_1 + U_2 = 0 \tag{4.3}$$

Sie verteilt sich bekanntlich so, daß gilt

$$\frac{U_1}{R_1} = \frac{U_2}{R_2} \tag{4.4}$$

Aus den Gleichungen (4.3) und (4.4) zusammen folgen die Werte von U_1 und U_2:

$$U_1 = -\frac{R_1}{R_1 + R_2} U_0$$
$$U_2 = -\frac{R_2}{R_1 + R_2} U_0 \tag{4.5}$$

Nun kann die Aufteilung der Spannung U_0 auf die beiden Widerstände als ein Prozeß betrachtet werden. In einem realen Stromkreis sind nämlich die Kapazitäten zwischen den verschiedenen Teilen des Stromkreises nicht null, und wir können ein genaueres Bild des Stromkreises zeichnen, indem wir zwei dieser Kapazitäten berücksichtigen, Abb. 4.26. Die Verteilung von U_0 über R_1 und R_2 ist jetzt zeitabhängig:

$$U_0 + U_1(t) + U_2(t) = 0$$

Die stationären Spannungen stellen sich mit der Zeitkonstante

$$\frac{C_1 + C_2}{\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}}$$

ein. Es gilt also

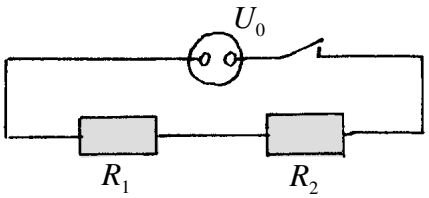


Abb. 4.23. Wenn der Schalter geschlossen wird, verteilt sich die Spannung U_0 so auf die Widerstände, daß $U_1/R_1 = U_2/R_2$ gilt.

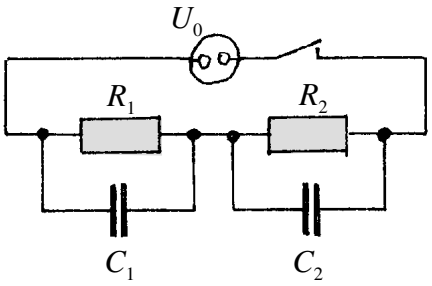


Abb. 4.24. Realistischere Darstellung des Stromkreises von Abb. 4.23. Zwei der auftretenden Kapazitäten sind eingezeichnet. Man sieht hier, daß die Werte der Spannungen an den beiden Widerständen das Ergebnis eines Gleichgewichtseinstellvorgangs sind.

$$\frac{U_1(t=\infty)}{R_1} = \frac{U_2(t=\infty)}{R_2}$$

Der Zustand, der für $t \to \infty$ erreicht wird, ist ein Fließgleichgewicht, denn alle physikalischen Größen haben zeitlich konstante Werte, und in den Widerständen wird Entropie produziert.

Man stellt nun fest, daß die in beiden Widerständen zusammen dissipierte Energie, und damit die insgesamt erzeugte Entropie, im Fließgleichgewichtszustand einen Minimalwert erreicht, und zwar im Vergleich zu den Zuständen, die beim Einstellen des Gleichgewichts durchlaufen werden können. Wir wollen diese Behauptung beweisen.

Die in den beiden Widerständen zusammen dissipierte Energie pro Zeit ist

$$P = \frac{{U_1}^2}{R_1} + \frac{{U_2}^2}{R_2}$$

Mit Gleichung (4.3) erhält man

$$P = \frac{{U_1}^2}{R_1} + \frac{(U_0 + U_1)^2}{R_2}$$

Um den speziellen Wert ${U_1}^{\min}$ zu erhalten, für den P einen Minimalwert annimmt, setzen wir $dP/dU_1 = 0$:

$$\frac{2{U_1}^{\min}}{R_1} + \frac{2(U_0 + {U_1}^{\min})}{R_2} = 0$$

und wir erhalten

$${U_1}^{\min} = -\frac{R_1}{R_1 + R_2} U_0$$

und mit (4.3)

$${U_2}^{\min} = -\frac{R_2}{R_1 + R_2} U_0$$

also dieselben Ausdrücke wie (4.5).

Das Ergebnis läßt sich verallgemeinern auf mehr als zwei hintereinander geschaltete Widerstände:

> Eine gegebene elektrische Spannung verteilt sich so auf hintereinander geschaltete Widerstände, daß die gesamte Entropieproduktion minimal wird.

Analoge Sätze gelten auch für andere “Antriebsgrößen”.

Außerdem findet man durch eine ganz ähnliche Überlegung

> Ein elektrischer Strom gegebener Stärke verteilt sich so auf parallel geschaltete Widerstände, daß die gesamte Entropieproduktion minimal wird.

Auch hier liegt ein Fließgleichgewicht vor. Und auch diese Aussage läßt sich auf andere Ströme übertragen.

5. Spezielle Systeme und Prozesse

5.1 Das ideale Gas

5.1.1 Die thermische Zustandsgleichung des idealen Gases

Für ein verdünntes Gas findet man experimentell den Zusammenhang zwischen p, V, n und T:

$$p \cdot V = R \cdot n \cdot T$$

mit $R = 8{,}31441\ \mathrm{J/(mol \cdot K)}$

Dieser Zusammenhang (siehe auch Abb. 4.6) heißt die thermische Zustandsgleichung des idealen Gases. Wegen ihres universellen Charakters nennt man sie auch kurz die Gasgleichung. Jeder Stoff kann in Zustände gebracht werden, in denen er die Gasgleichung erfüllt, und zwar auf zwei Arten:

– durch hinreichende Verdünnung;

– durch hinreichend hohe Temperatur.

Auf beide Arten erreicht man, daß die mittlere Wechselwirkungsenergie der Teilchen klein wird gegen ihre mittlere kinetische Energie. Erhöhen der Temperatur kann allerdings zur Folge haben, daß der Stoff zerfällt (z. B. werden Atome ionisiert), und daß damit n zunimmt. Das ändert zwar nichts daran, daß der Stoff die Gasgleichung erfüllt – nur hat man dann bei höherer Temperatur nicht mehr denselben Stoff vor sich wie bei tiefer.

Die verschiedenen in der Gasgleichung enthaltenen Abhängigkeiten wurden von verschiedenen Personen entdeckt und tragen verschiedene Namen:

$p \propto \frac{1}{V}$ Boyle-Mariottesches Gesetz (Robert Boyle 1627 - 1691, Edmé Mariotte 1620 - 1684)

$V \propto T$ Gay - Lussacsches Gesetz, wurde aber nicht von Gay - Lussac (1778 - 1850) entdeckt, sondern von Amontons (1663 - 1705)

$V \propto n$ Gesetz von Avogadro (Graf Amedeo di Quaregna e di Cerreto 1776 - 1856)

Avogadros Entdeckung bestand nicht einfach darin, daß für einen Stoff das Volumen proportional zur Menge ist – das ist wegen der Homogenität der Gase trivial, – sie bestand in der Erkenntnis, daß der Proportionalitätsfaktor nur von p und T, nicht aber von der Natur des Gases abhängt. Wir finden für das Volumen eines idealen Gases der Menge 1 mol unter Normalbedingungen, d. h. bei $p = 101\,325$ Pa und $T = 273{,}15$ K

$$V = R\frac{n \cdot T}{p} = \frac{8{,}31441\ \mathrm{J/(mol \cdot K)} \cdot 1\ \mathrm{mol} \cdot 273{,}15\ \mathrm{K}}{101\,325\ \mathrm{Pa}} = 0{,}022414\ \mathrm{m^3}$$

Mit $\rho_n = n/V$ kann man die Gasgleichung auch so schreiben, daß sie keine mengenartigen Größen, sondern nur noch lokale Größen enthält:

$$p = \rho_n \cdot R \cdot T$$

Einige der in Abschnitt 4.7 eingeführten Koeffizienten können aus der Gasgleichung berechnet werden:

$$\kappa = -\frac{1}{V}\frac{\partial V(T,p)}{\partial p} = \frac{1}{V}\frac{RnT}{p^2} = \frac{1}{p}$$

$$\alpha = \frac{1}{V}\frac{\partial V(T,p)}{\partial T} = \frac{1}{V}\frac{Rn}{p} = \frac{1}{T}$$

$$\beta = \frac{\partial p(T,V)}{\partial T} = \frac{Rn}{V} = \frac{p}{T}$$

Für ideale Gase ist also $\beta = \alpha \cdot p$. Man verifiziert leicht, daß die allgemeine Beziehung $\beta = \alpha/\kappa$ erfüllt ist.

Aus

$$C_S{}^p - C_S{}^V = \frac{V\alpha^2}{\kappa}$$

folgt

$$C_S{}^p - C_S{}^V = R\frac{n}{T}$$

5.1.2 Die *p*- und die *V*-Abhängigkeit von Energie, Entropie und chemischem Potential bei *T* = const

Wir untersuchen die Größen E, S und μ als Funktion von p und von V bei fester Temperatur und bei fester Menge. Als unabhängige Variablen benutzen wir daher V, T und n oder p, T und n. Der Übersichtlichkeit wegen lassen wir in Ausdrücken wie $E(T, V, n)$ manchmal die Variable n weg, wir schreiben also einfach $E(T, V)$.

Die Energie als Funktion vom Volumen und vom Druck bei konstanter Temperatur

Wir beginnen mit dem Beweis der Beziehung

$$\frac{\partial S(T,V)}{\partial V} = \frac{\partial p(T,V)}{\partial T} \tag{5.1}$$

denn diese wird später gebraucht.

Die Gleichung sagt uns, daß die Zustandsfunktionen $S(T, V)$ und $p(T, V)$ nicht unabhängig voneinander sind. Wir gehen zum Beweis genauso vor, wie beim Beweis der anderen Maxwellbeziehungen in Abschnitt 4.5.

Wir führen zunächst die Hilfsgröße “freie Energie”

$F = E - T \cdot S$

ein, und bilden

$dF = dE - T\,dS - S\,dT$
$= (T\,dS - p\,dV) - T\,dS - S\,dT = -p\,dV - S\,dT$

Wird F als Funktion von T und V dargestellt, so ist

$$dF = \frac{\partial F(T,V)}{\partial V}dV + \frac{\partial F(T,V)}{\partial T}dT$$

Vergleich mit $dF = -p\,dV - S\,dT$ liefert:

$$-p(T,V)=\frac{\partial F(T,V)}{\partial V} \quad \text{und} \quad -S(T,V)=\frac{\partial F(T,V)}{\partial T}$$

Nun muß die Ableitung des Ausdrucks $\partial F(T,V)/\partial V$ nach T gleich der von $\partial F(T, V)/\partial T$ nach V sein. Also wird

$$-\frac{\partial p(T,V)}{\partial T}=-\frac{\partial S(T,V)}{\partial V} \quad \text{q. e. d.}$$

Wir fragen nun nach der V-Abhängigkeit der Energie und erhalten zunächst mit Regeln der Differentialrechnung (Falk-Ruppel S. 401, Job S. 51):

$$\frac{\partial E(T,V)}{\partial V}=\frac{\partial E(S,V)}{\partial V}+\frac{\partial E(S,V)}{\partial S}\cdot\frac{\partial S(T,V)}{\partial V}$$

Mit $\frac{\partial E(S,V)}{\partial V}=-p$ und $\frac{\partial E(S,V)}{\partial S}=T$ (siehe Abschnitt 4.5)

und mit (5.1) wird

$$\frac{\partial E(T,V)}{\partial V}=-p+T\cdot\frac{\partial p(T,V)}{\partial T} \tag{5.2}$$

Mit der Gasgleichung wird der zweite Summand auf der rechten Seite

$$T\cdot\frac{\partial p(T,V)}{\partial T}=T\cdot\frac{Rn}{V}=p$$

Damit wird aus Gleichung (5.2)

$$\frac{\partial E(T,V)}{\partial V}=0 \tag{5.3}$$

oder

$E(V, T) - E(V_0, T) = 0$

Wir bilden nun (mit den Regeln der Differentialrechnung)

$$\frac{\partial E(T,V)}{\partial V}=-\frac{\partial E(T,V)}{\partial T}\cdot\frac{\partial T(E,V)}{\partial V}$$

Mit (5.3) und da $\partial E(T, V)/\partial T \neq 0$ ist, folgt:

$$\frac{\partial T(E,V)}{\partial V}=0$$

Die Temperatur eines idealen Gases ist also bei E = const unabhängig vom Volumen, oder in anderen Worten: Bei der isoenergetischen Expansion oder Kompression eines idealen Gases bleibt die Temperatur konstant. Ein Prozeß ist isoenergetisch bedeutet: Die Energie hat im Anfangs- und Endzustand denselben Wert, gleichgültig wie der Prozeß realisiert wird:

– Man läßt das Gas einen Kolben verschieben, Abb. 5.1. Dabei gibt das Gas Energie $dE = \boldsymbol{v}\, d\boldsymbol{p}$ ab. Diese wird ihm mit Entropie wieder zugeführt: $dE = T\, dS$.

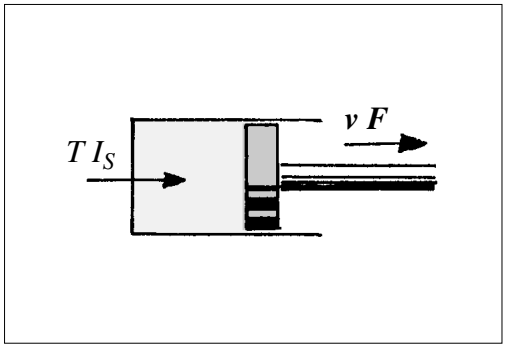


Abb. 5.1. Das Gas gibt über den Kolben Energie mit dem Energieträger Impuls ab und nimmt über die Wände Energie mit dem Träger Entropie auf.

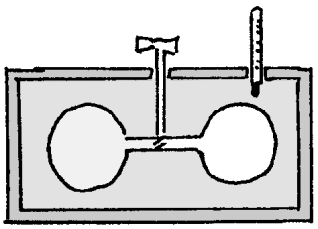


Abb. 5.2. Das Gas entspannt sich ins Vakuum.

– Eine historisch wichtige Realisierung der isoenergetischen Expansion stellt die von Gay-Lussac durchgeführte freie Expansion dar, Abb. 5.2: Das Gas im linken Behälter entspannt sich in den leeren rechten. Die Temperatur ist am Ende dieselbe wie am Anfang.

Wir beschaffen uns schließlich noch die Abhängigkeit der Energie vom Druck bei konstanter Temperatur. Mit der Kettenregel und mit (5.3) wird

$$\frac{\partial E(p,T)}{\partial p} = \frac{\partial E(T,V(p,T))}{\partial p} = \frac{\partial E(T,V)}{\partial V} \cdot \frac{\partial V(p,T)}{\partial p} = 0$$

oder

$$E(p, T) - E(p_0, T) = 0$$

Die Entropie als Funktion vom Volumen und vom Druck bei konstanter Temperatur

Zur Berechnung der V-Abhängigkeit der Entropie betrachten wir wieder die isoenergetische Expansion, und zwar reversibel realisiert (Abb. 5.1). Die ins Gas mit der Entropie hineinfließende Energie ist gleich der mit dem Impuls herausfließenden. Es ist also

$$dE = T\,dS - p\,dV = 0$$

oder

$$T\,dS = p\,dV$$

Mit der Gasgleichung wird

$$dS = n \cdot R \cdot \frac{dV}{V}$$

und daraus folgt

$$S(V,T) - S(V_0,T) = n \cdot R \cdot \ln \frac{V}{V_0}$$

Bei $T = \text{const}$ wächst also die Entropie logarithmisch mit dem Volumen. Daraus folgt auch, mit der Gasgleichung,

$$S(p,T) - S(p_0,T) = n \cdot R \cdot \ln \frac{p_0}{p}$$

Das chemische Potential als Funktion vom Volumen und vom Druck bei konstanter Temperatur

Mit Hilfe der Gasgleichung berechnen wir die rechte Seite der Maxwellbeziehung (4.2c)

$$\frac{\partial V(T,p,n)}{\partial n} = \frac{RT}{p}$$

und erhalten

$$\frac{\partial \mu(T,p,n)}{\partial p} = \frac{RT}{p}$$

Die Integration liefert

$$\mu(T,p) - \mu(T,p_0) = RT \ln \frac{p}{p_0}$$

Bei T = const wächst also das chemische Potential logarithmisch mit dem Druck. Mit der Gasgleichung folgt auch

$$\mu(T,V) - \mu(T,V_0) = RT \ln \frac{V_0}{V}$$

5.1.3 Gelöste Stoffe als ideale Gase

Die Gasgleichung gilt immer,wenn ein Stoff hinreichend verdünnt ist. Dabei ist es gleichgültig, wie man die Verdünnung erreicht. Wir hatten bisher angenommen, daß der Stoff als reines, verdünntes Gas vorlag. Der Stoff wurde sozusagen mit Vakuum verdünnt. Es ändert sich aber nichts an der Gültigkeit der Gasgleichung, wenn ein Stoff durch auflösen in einem materiellen Lösungsmittel verdünnt wird. Auch Zucker in einer verdünnten wäßrigen Zuckerlösung, Na^+-Ionen in einer wäßrigen Kochsalzlösung, in Wasser gelöster Alkohol oder in Alkohol gelöstes Wasser befolgen die Gasgleichung $p \cdot V = n \cdot R \cdot T$.

Bei solchen Lösungen bezeichnet man die Mengendichte

$$\rho_n = \frac{n}{V} = c$$

als Konzentration.

Der experimentelle Nachweis der Gültigkeit der Gasgleichung ist für diese Gase allerdings etwas schwieriger als für Gase im Vakuum: Um den Druck des gelösten Stoffes allein, den sogenannten *osmotischen Druck*, zu messen, braucht man eine Wand, die für das Lösungsmittel durchlässig, für das Gelöste aber undurchlässig ist. Ein solches Diaphragma hat die unangenehme Eigenschaft, daß es auch für den Stoff, den es durchläßt, einen hohen Strömungswiderstand hat. Daher stellen sich die Drücke nur langsam ein. In dem in Abbildung 5.3 dargestellten Versuch ist der Druck des Gases “Zucker” durch die Differenz Δp der Anzeigen der Manometer gegeben. Es ist

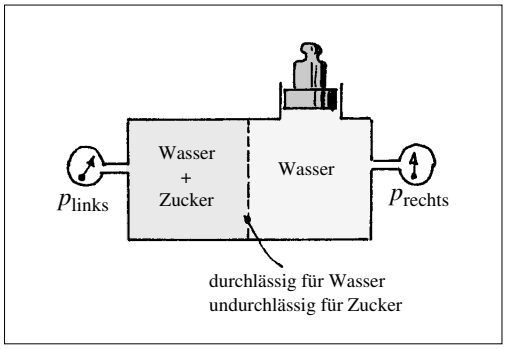


Abb. 5.3. Das linke Manometer zeigt einen um den osmotischen Druck höheren Wert an als das rechte.

$$p_{links} = p_{Wasser\ links} + p_{Zucker\ links}$$

$$p_{rechts} = p_{Wasser\ rechts}$$

Da die Wand für Wasser durchlässig ist, ist

$$p_{Wasser\ links} = p_{Wasser\ rechts},$$

also

$$\Delta p = p_{links} - p_{rechts} = p_{Zucker\ links}$$

Auch die im vorigen Abschnitt hergeleitete Gleichung für das chemische Potential gilt hier. Das chemische Potential des *gelösten Stoffes* als Funktion des (osmotischen) Drucks des gelösten Stoffes ist:

$$\mu(T,p) - \mu(T,p_0) = RT \ln \frac{p}{p_0}$$

Mit $c = n/V$ und $p = (n/V) \cdot R \cdot T$ erhält man

$$\mu(T,c) - \mu(T,c_0) = RT \ln \frac{c}{c_0}$$

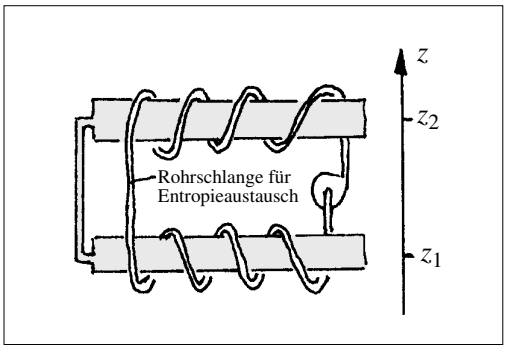


Abb. 5.4. Zwischen den beiden Behältern kann ein Stoffaustausch stattfinden. Es wird angenommen, daß sich das thermische Gleichgewicht unabhängig von Stoffaustausch einstellen kann.

5.1.4 Das gravitochemische Potential

Wir fragen nach dem Verlauf des Drucks und des chemischen Potentials eines Gases über der Erdoberfläche als Funktion der Höhe z. Die Temperatur sei überall dieselbe.

Wir betrachten Gas in zwei über ein Rohr miteinander verbundenen Behältern 1 und 2 in den Höhen z_1 und z_2, einschließlich dem Gravitationsfeld, Abb. 5.4. Da zwischen den Behältern ein Gasaustausch möglich ist, stellen sie zwei aneinander gekoppelte Teilsysteme dar, zwischen denen sich ein Gleichgewicht einstellt. Um was für ein Gleichgewicht handelt es sich? Mit der Gibbsschen Fundamentalform des Gesamtsystems wird:

$$dE = (\mu_1 - \mu_2)\, dn + g(z_1 - z_2)\, dm + (T_1 - T_2)\, dS + T\, dS_{\text{erz}} = 0$$

Im Gleichgewicht ist $T\, dS_{\text{erz}} = 0$.

Wir nehmen noch an, daß die Entropie zwischen den Behältern unabhängig von Masse und Stoffmenge ausgetauscht werden kann. Es herrscht also immer thermisches Gleichgewicht, und es ist $T_1 = T_2$. Daher bleibt nur noch:

$$(\mu_1 - \mu_2)\, dn + g(z_1 - z_2)\, dm = 0 \qquad (5.4)$$

Nun sind die Änderung dn der Stoffmenge und die Änderung der Masse dm fest aneinander gekoppelt.

Mit $\frac{m}{n} = \hat{m}$ wird nämlich $dm = \hat{m} \cdot dn$

Aus unserer Gleichgewichtsbedingung (5.4) wird damit

$$[(\mu_1 + \hat{m} g z_1) - (\mu_2 + \hat{m} g z_2)]dn = 0$$

Wir bezeichnen nun

$$\gamma = \mu + \hat{m} g z$$

als gravitochemisches Potential, in Analogie zum elektrochemischen Potential $\eta = \mu + F\varphi$, und erhalten

$$(\gamma_1 - \gamma_2)\, dn = 0$$

Die gravitochemische Spannung

$$\Delta\gamma = \Delta\mu + \hat{m} g \Delta z$$

stellt den resultierenden Antrieb für einen Mengenstrom im Gravitationsfeld dar. Der Mengenstrom ist Null, es herrscht gravitochemisches Gleichgewicht zwischen zwei Stellen im Raum, wenn die gravitochemische Spannung zwischen den beiden Stellen Null ist.

Ein ruhendes Gas im Gravitationsfeld der Erde befindet sich im gravitochemischen Gleichgewicht. Für das Gas hat γ in jeder Höhe denselben Wert:

$$\gamma = \mu(z) + \hat{m} g z = \mu(0)$$

Das chemische Potential μ nimmt also mit der Höhe z linear ab:

$$\mu(z) - \mu(0) = -\hat{m} g z$$

Mit

$$\mu[p(z)] - \mu[p(0)] = RT \ln \frac{p(z)}{p(0)}$$

erhält man die Abhängigkeit des Drucks von der Höhe (bei überall gleicher Temperatur):

$$-\hat{m}gz = RT \ln \frac{p(z)}{p(0)}$$

oder

$$p(z) = p(0) \exp\left(-\frac{\hat{m}gz}{RT} \right)$$

Diese Gleichung ist unter dem Namen barometrische Höhenformel bekannt.

5.1.5 Gemische idealer Gase

In einem Behälter befinde sich ein Gemisch mehrerer idealer Gase. In der Gasgleichung $p \cdot V = R \cdot n \cdot T$ ist

$$n = \sum_i n_i$$

d. h. die Menge n ist die Summe der Mengen n_i der Gase i. Man nennt

$$p_i = p \frac{n_i}{n}$$

den *Partialdruck* des Gases i. Damit wird

$$p_i \cdot V = R \cdot n_i \cdot T$$

Für jedes Gas i allein gilt also eine Gasgleichung, wenn man als Druck den Partialdruck des Gases einsetzt. Jedes Gas i verhält sich so, als wäre es allein im Behälter. Die beiden in Abb. 5.5 gezeigten Situationen sind physikalisch identisch, es handelt sich um dasselbe System.

Außer der Menge sind damit auch Energie und Entropie einfach durch die Summe der Teilenergien bzw. -entropien gegeben, es ist also:

$$n = \sum_i n_i \qquad E = \sum_i E_i \qquad S = \sum_i S_i$$

Ein Gemisch aus zwei Gasen kann auch so beschrieben werden: Es stellt zwei Gase mit gleichem Volumen dar, die sich im thermischen Gleichgewicht befinden. Sie befinden sich im thermischen Gleichgewicht, weil Entropie vom einen zum anderen übergehen kann. Sie befinden sich nicht im Druckgleichgewicht, denn das Volumen jedes der Gase wird festgehalten, und sie befinden sich nicht im chemischen Gleichgewicht, denn das eine kann sich nicht ins andere verwandeln.

Das chemische Potential jedes einzelnen Gases hängt nur vom Partialdruck dieses Gases ab:

$$\mu_i(T, p_i) - \mu_i(T, p_{0i}) = RT \ln \frac{p_i}{p_{0i}}$$

Wir betrachten den in Abb. 5.6 dargestellten Mischungsvorgang:

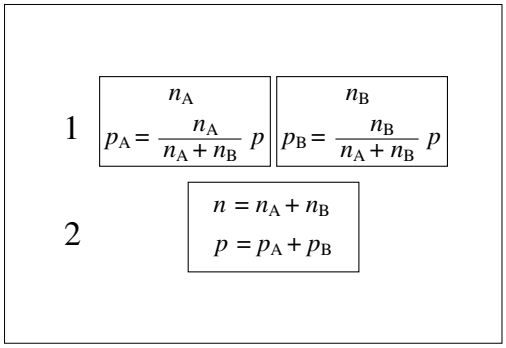


Abb. 5.5. Die beiden Situationen sind physikalisch identisch.

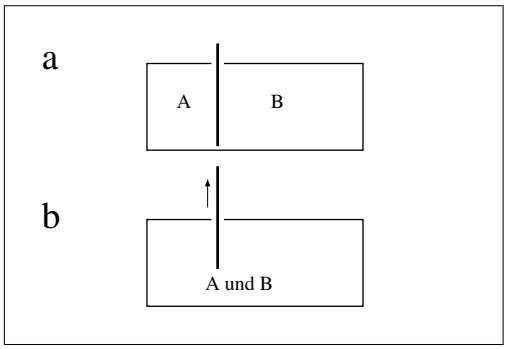


Abb. 5.6. Der Mischungsvorgang ist eine isoenergetische Expansion der beiden Gase.

Die Gase A und B liegen im Anfangszustand (a) getrennt vor, und zwar bei gleichem Druck $p_{\mathrm{Aa}} = p_{\mathrm{Ba}}$. Dann wird die Trennwand herausgezogen (b), es ist also

$V_{\mathrm{e}} = V_{\mathrm{Aa}} + V_{\mathrm{Ba}}$.

Der Mischungsvorgang ist eine isoenergetische Expansion beider Gase auf das Endvolumen V_{e}, also nichts Neues. Beim Mischen bleibt daher T konstant, und die Entropie nimmt zu (siehe Abschnitt 5.1.2):

$$\Delta S = R \sum_i n_i \ln \frac{V_e}{V_{ia}}$$

Da vor dem Vermischen die Drucke der Gase gleich sind, ist

$$\frac{p}{RT} = \frac{n_i}{V_{ia}} = \frac{n}{V_e}$$

und es wird

$$\Delta S = R \sum_i n_i \ln \frac{n}{n_i}$$

Den Quotienten $x_{\mathrm{i}} = n_i/n$ bezeichnet man als *Molenbruch*. Damit wird die *Mischungsentropie*

$$\Delta S = -nR \sum_i x_i \ln x_i$$

Diese Beziehung wird uns in der statistischen Physik und der Informationstheorie wiederbegegnen.

Obwohl der Zusammenhang zwischen den Variablen eines Teilgases so ist, als wäre kein anderes Gas vorhanden, kann man sehr wohl zwischen einer freien Expansion ins Vakuum und einer freien Expansion in ein anderes Gas hinein unterscheiden: Der zweite Vorgang ist ein Diffusionsvorgang, er hat einen viel größeren Reaktionswiderstand als der erste.

Die letzte Gleichung macht eine Aussage, die man als paradox empfinden kann (Gibbssches Paradoxon): Sind die beiden Gase A und B (Abb. 5.6) identisch, so hat das Herausziehen der Wand gar keinen Prozeß zur Folge. Unterscheiden sich die Gase dagegen im kleinsten nur denkbaren Merkmal, so nimmt ΔS einen von diesem Merkmal unabhängigen Wert an. Kann denn aber eine Gassorte nicht durch kontinuierliches Verändern eines Merkmals in eine andere überführt werden? Die Thermodynamik lehrt uns, daß die Antwort “nein” heißt. Sie fordert damit die Quantisierung physikalischer Größen. Das eine Gas könnte z. B. Ortho-, das andere Parawasserstoff sein. Es darf also zwischen Ortho- und Parawasserstoff keinen kontinuierlichen Übergang geben, d. h. keine Wasserstoffsorte, deren Kernspin einen scharfen Wert zwischen 0 und $\hbar$ (aber $\neq 0$ und $\neq \hbar$) hat.

5.1.6 Das Massenwirkungsgesetz

Der Übersichtlichkeit halber beschränken wir uns auf vier Reaktionspartner A, B, C und D. Die Verallgemeinerung der folgenden Rechnungen liegt aber auf der Hand.

Alle Partner der Reaktion

$a\mathrm{A} + b\mathrm{B} \rightarrow c\mathrm{C} + d\mathrm{D}$

sollen als ideale Gase oder in verdünnter Lösung vorliegen.

Die chemische Spannung

$$\Delta\mu(T, p_A, p_B, p_C, p_D) = a\mu_A(T, p_A) + b\mu_B(T, p_B) - c\mu_C(T, p_C) - d\mu_D(T, p_D)$$

ist im Gleichgewicht gleich Null. Hier sind p_A, p_B, p_C und p_D die Partialdrücke der Gase A, B, C, und D. Wir drücken jedes chemische Potential auf der rechten Seite aus durch

$$\mu_i(T, p_i) = \mu_i(T, p_0) + RT \ln \frac{p_i}{p_0}$$

und erhalten für das chemische Gleichgewicht:

$$\overbrace{a\mu_A(T, p_0) + b\mu_B(T, p_0) - c\mu_C(T, p_0) - d\mu_D(T, p_0)}^{\Delta\mu'(T, p_0)} + RT\left(a \ln \frac{p_A}{p_0} + b \ln \frac{p_B}{p_0} - c \ln \frac{p_C}{p_0} - d \ln \frac{p_D}{p_0}\right) = 0$$

Wir nennen die chemische Spannung in dem Fall, daß jeder Reaktionspartner mit dem Partialdruck p_0 vorliegt $\Delta\mu'(T, p_0)$ und erhalten

$$\exp\left(-\frac{\Delta\mu'(T, p_0)}{RT}\right) = \frac{\left(\frac{p_A}{p_0}\right)^a \cdot \left(\frac{p_B}{p_0}\right)^b}{\left(\frac{p_C}{p_0}\right)^c \cdot \left(\frac{p_D}{p_0}\right)^d}$$

Der Ausdruck auf der linken Seite ist nur von der Temperatur, nicht aber von den Partialdrücken p_A, p_B, p_C und p_D abhängig. Wir nennen ihn $K(T)$ und erhalten das *Massenwirkungsgesetz*:

$$\frac{\left(\frac{p_A}{p_0}\right)^a \cdot \left(\frac{p_B}{p_0}\right)^b}{\left(\frac{p_C}{p_0}\right)^c \cdot \left(\frac{p_D}{p_0}\right)^d} = K(T)$$

Gibt man drei (bei n beteiligten Stoffen $n - 1$) Partialdrücke vor, so legt das Massenwirkungsgesetz den vierten (n-ten) fest.

5.1.7 Die zweite Zustandsgleichung: $S = S(T, p, n)$

Ein System mit der Gibbsschen Fundamentalform

$$dE = T\,dS - p\,dV + \mu\,dn$$

ist durch drei Zustandsfunktionen charakterisiert, z. B. $V = V(T, p, n)$, $S = S(T, p, n)$ und $\mu = \mu(T, p, n)$. Wir haben uns mit der ersten davon beschäftigt und wenden uns nun der zweiten Funktion, nämlich $S(T, p, n)$ zu. Ihr Verlauf ist durch weitere Erfahrungen bestimmt. Allerdings liegt die p-Abhängigkeit von $S(T, p, n)$ bereits fest wegen der Maxwellbeziehung (4.2a)

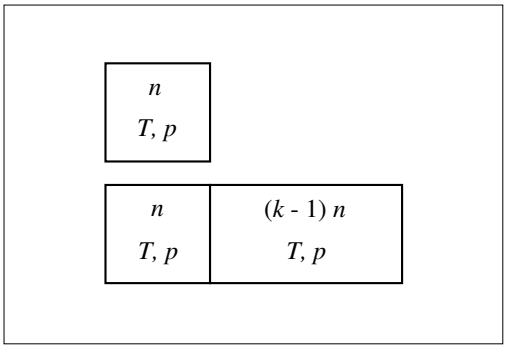


Abb. 5.7. Bei fester Temperatur und festem Druck ist die Entropie proportional zur Menge.

$$-\frac{\partial S(T,p,n)}{\partial p} = \frac{\partial V(T,p,n)}{\partial T}$$

Mit Hilfe der thermischen Zustandsgleichung wird

$$\frac{\partial S(T,p,n)}{\partial p} = -\frac{Rn}{p}$$

und integriert:

$$S(T,p,n) = n \cdot R \cdot \ln\frac{p_0}{p} + S(T,p_0,n) \tag{5.5}$$

Unbekannt sind nur noch die n- und die T-Abhängigkeit von S. Beide folgen aus der experimentellen Erfahrung.

Die n-Abhängigkeit folgt aus der *Homogenität* des Gases: Vergrößert man die Menge des Gases um den Faktor k und läßt dabei T und p konstant, so vergrößert sich die Entropie um denselben Faktor k. Man hat einfach neben das alte System ein neues System gesetzt, Abb. 5.7. Die Erfahrung lehrt, daß sich das neue und das alte System nicht gegenseitig beeinflussen. In mathematischen Symbolen:

$$S(T,p,n) = n \cdot \hat{S}(T,p) \tag{5.6}$$

Die T-Abhängigkeit von S schließlich enthält die Individualität des Gases, sie ist kompliziert. Unter gewissen Voraussetzungen läßt sich aber auch für sie ein einfacher analytischer Ausdruck angeben. Wir betrachten neben

$$C_S{}^p = \frac{\partial S(T,p,n)}{\partial T}$$

gleich noch

$$C_S{}^V = \frac{\partial S(T,V,n)}{\partial T}$$

Beim idealen Gas ist die Kenntnis von $C_S{}^p$ der von $C_S{}^V$ äquivalent, denn es gilt (siehe Abschnitt 5.1.1)

$$C_S{}^p - C_S{}^V = R\frac{n}{T}$$

Die Erfahrung lehrt nun, daß

$C_S{}^V \geq \frac{3}{2}R\frac{n}{T}$	$C_S{}^p \geq \frac{5}{2}R\frac{n}{T}$	allgemein
$C_S{}^V = \frac{3}{2}R\frac{n}{T}$	$C_S{}^p = \frac{5}{2}R\frac{n}{T}$	für einatomige Gase (Edelgase, Hg-Dampf)
$C_S{}^V \approx \frac{5}{2}R\frac{n}{T}$	$C_S{}^p \approx \frac{7}{2}R\frac{n}{T}$	für zweiatomige Gase, aber nur in begrenztem Temperaturbereich

Für die Größen c_V und c_p gilt damit (siehe Abschnitt 2.12):

$c_V = \frac{3}{2}R$	$c_p = \frac{5}{2}R$	für einatomige Gase
$c_V \approx \frac{5}{2}R$	$c_p \approx \frac{7}{2}R$	für zweiatomige Gase

und für alle Gase gilt

$$c_p - c_V = R \tag{5.7}$$

Unter den gemachten Voraussetzungen sind also c_p und c_V tempe-

raturunabhängig, und wir können schreiben

$$\frac{\partial S(T,p,n)}{\partial T} = c_p \frac{n}{T}$$

und integrieren:

$$S(T,p,n) = c_p \cdot n \cdot \ln\frac{T}{T_0} + S(T_0,p,n) \tag{5.8}$$

Aus (5.5) und (5.8) ergibt sich

$$S(T,p,n) - S(T_0,p_0,n) = n \cdot \left(R \ln\frac{p_0}{p} + c_p \ln\frac{T}{T_0} \right) \tag{5.9}$$

und mit (5.6)

$$S(T,p,n) = n \cdot \left(R \ln\frac{p_0}{p} + c_p \ln\frac{T}{T_0} + \hat{S}(T_0,p_0) \right)$$

Auf analoge Art erhält man

$$S(T,V,n) - S(T_0,V_0,n) = n \cdot \left(R \ln\frac{V}{V_0} + c_V \ln\frac{T}{T_0} \right) \tag{5.10}$$

beziehungsweise

$$S(T,V,n) = n \cdot \left(R \ln\frac{V}{V_0} + c_V \ln\frac{T}{T_0} + \hat{S}(T_0,V_0) \right)$$

5.1.8 Isothermen, Isentropen, Isobaren und Isochoren des idealen Gases

Wir suchen den *p*-*V*-Zusammenhang für konstante Temperatur und den für konstante Entropie: die Isothemen und die Isentropen. Wir betrachten hier stets Prozesse mit n = const. Um die Isothermen zu erhalten, schreiben wir die thermische Zustandsgleichung in der Form

$$p(V,T) = p_0 V_0 \frac{T}{T_0} \cdot \frac{1}{V}$$

oder

$$p(V,T) = f(T) \cdot \frac{1}{V} \qquad \textit{Isothermen}$$

Um die Isentropen zu berechnen, führen wir eine Abkürzung ein:

$$\frac{c_p}{c_V} = \gamma$$

und formen Gleichung (5.10) mit Hilfe von (5.7) um

$$\begin{aligned} S(T,V) - S(T_0,V_0) &= n \cdot \left((c_p - c_V) \cdot \ln\frac{V}{V_0} + c_V \ln\frac{T}{T_0} \right) \\ &= n c_V \cdot \left[(\gamma - 1) \cdot \ln\frac{V}{V_0} + \ln\frac{T}{T_0} \right] \\ &= n c_V \cdot \ln\left[\left(\frac{V}{V_0}\right)^{\gamma-1} \cdot \frac{T}{T_0} \right] \end{aligned} \tag{5.11}$$

Hieraus folgt mit der thermischen Zustandsgleichung:

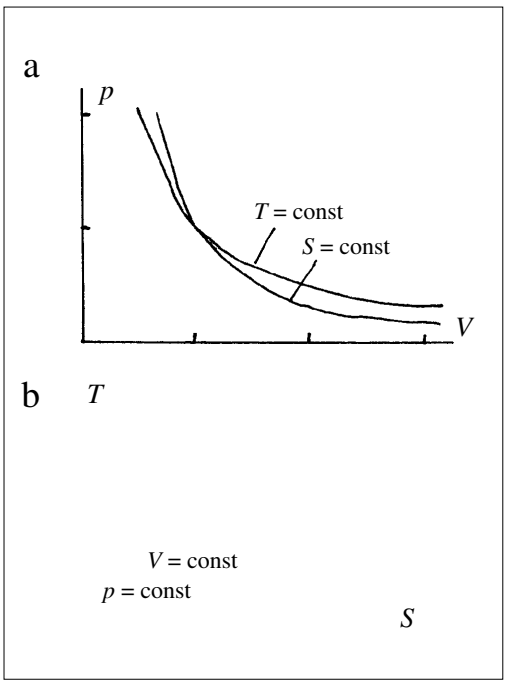


Abb. 5.8. (a) Isotherme und Isentrope im *p*-*V*-Diagramm. (b) Isobare und Isochore im *T*-*S*-Diagramm

$$S(p,V) - S(p_0,V_0) = n \cdot c_V \cdot \ln\left(\left(\frac{V}{V_0}\right)^{\gamma} \cdot \frac{p}{p_0}\right)$$

und schließlich

$$p(V,S) = p_0 \cdot \left(\frac{V_0}{V}\right)^{\gamma} \cdot \exp\left(\frac{S - S_0}{nc_V}\right)$$

oder

$$p(V,S) = f(S) \cdot \frac{1}{V^{\gamma}} \qquad \textit{Isentropen}$$

Da $\gamma > 1$ ist, ist in jedem Punkt des *p*-*V*-Diagramms die Isentrope steiler als die Isotherme.

Um die Isochoren ($V = \text{const}$) des idealen Gases zu berechnen, eliminieren wir in (5.11) die Temperatur:

$$T(S,V) = T_0 \cdot \left(\frac{V_0}{V}\right)^{\gamma-1} \cdot \exp\left(\frac{S - S_0}{nc_V}\right)$$

oder

$$T(S,V) = f(V) \cdot \exp\left(\frac{S}{nc_V}\right) \qquad \textit{Isochoren}$$

Auf entsprechende Art erhält man aus (5.9)

$$T(S,p) = T_0 \cdot \left(\frac{p}{p_0}\right)^{1-\frac{1}{\gamma}} \cdot \exp\left(\frac{S - S_0}{nc_p}\right)$$

oder

$$T(S,p) = f(p) \cdot \exp\left(\frac{S}{nc_p}\right) \qquad \textit{Isobaren}$$

Abb. 5.8a zeigt im *p*-*V*-Diagramm eine Isotherme und eine Isentrope, Abb. 5.8b im *T*-*S*-Diagramm eine Isobare und eine Isochore.

5.1.9 Die dritte Zustandsgleichung: $\mu = \mu(T, p, n)$

Zwei Ableitungen dieser Funktion liegen bereits durch die Maxwellbeziehungen (4.2b) und (4.2c), sowie die bisher diskutierten Zustandsgleichungen fest:

$$-\frac{\partial\mu(T,p,n)}{\partial T} = \frac{\partial S(T,p,n)}{\partial n} = R\ln\frac{p_0}{p} + c_p \ln\frac{T}{T_0} + \hat{S}(T_0,p_0)$$

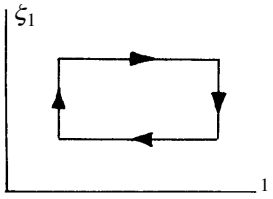
$$\frac{\partial\mu(T,p,n)}{\partial p} = \frac{\partial V(T,p,n)}{\partial n} = \frac{RT}{p}$$

Die dritte Ableitung müssen wir den experimentellen Erfahrungen entnehmen. Nun darf wegen der Homogenität des Systems μ bei festgehaltenem *T* und *p* nicht mehr von *n* abhängen. Es ist also

$$\frac{\partial\mu(T,p,n)}{\partial n} = 0$$

Integration ergibt schließlich:

$$\mu(T,p,n)$$
$$= RT\ln\frac{p}{p_0} - c_p\left(T\ln\frac{T}{T_0} - T + T_0\right) - \hat{S}(T_0,p_0)(T-T_0) + \mu(T_0,p_0)$$



Wir haben damit endlich auch die T-Abhängigkeit des chemischen Potentials – allerdings sieht diese so kompliziert aus, daß man auf den ersten Blick nicht einmal erkennen kann, ob μ mit T wächst oder abnimmt. Wie der Verlauf von μ mit T ist, erkennt man besser an der Maxwellbeziehung

$$-\frac{\partial\mu(T,p,n)}{\partial T} = \frac{\partial S(T,p,n)}{\partial n}$$

Die rechte Seite stellt einfach die Entropie pro Menge dar, und die ist immer positiv. Also ist die Ableitung $\partial\mu(T, p, n)/\partial T$ negativ, das chemische Potential nimmt bei p = const und n = const mit wachsender Temperatur ab.

5.1.10 Einfache Kreisprozesse mit idealen Gasen

Technisch besonders wichtig sind solche Kreisprozesse, bei denen der Energieträger X_1, mit dem die Energie ankommt, auf konstantem Potential ξ_{1e} in die Maschine hinein, und auf konstantem Potential ξ_{1a} aus der Maschine herausfließt, Abb. 5.9. Das ξ_1-X_1-Diagramm ist ein Rechteck.

Wir untersuchen drei Beispiele. Im ersten ist X_1 die Entropie, der entsprechende Kreisprozeß heißt *Carnotprozeß*. Im zweiten ist X_1 die Menge. Der dritte schließlich ist eine Kombination aus dem ersten und dem zweiten.

Wir führen die drei Kreisprozesse mit einem idealen Gas aus. Die zweite extensive Variable X_2 ist in allen Fällen das Volumen (der entsprechende Energieträger ist der Impuls).

Der Carnotprozeß beim idealen Gas

Abb. 5.10 zeigt die Maschine schematisch, in Abb. 5.11 ist der Prozeßablauf im T-S- und im p-V-Diagramm dargestellt. Der Prozeßzyklus besteht aus zwei Isothermen und zwei Isentropen.

Die isotherme Preßluftmaschine

Abb. 5.12 zeigt die Maschine schematisch, in Abb. 5.13 ist der Prozeßablauf im μ-n-, im p-V- und im T-S-Diagramm dargestellt.

Außer den extensiven Größen n und V ändert sich noch die Entropie des Gases. Wie man im T-S-Diagramm erkennt, bleibt aber die Entropie immer auf demselben thermischen Potential T, sie behält also die von ihr getragene Energie.

Für Prozesse mit konstantem μ und konstantem n hat der Fachjargon kein eigenes "Iso-Wort" reserviert. Im Prozeßschritt AB wird mit dem einströmenden Gas Entropie konvektiv in den Zylinder hineingetragen, im Schritt BC dagegen fließt Entropie durch die Zylinderwand in den Zylinder hinein. Im Schritt CD wird sie wieder konvektiv hinaustransportiert.

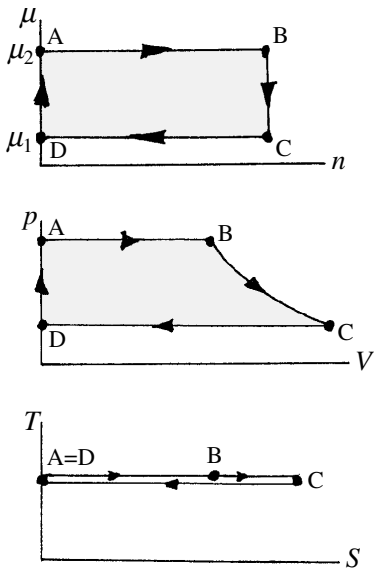


Abb. 5.13. μ-n-, p-V- und T-S-Diagramm der isothermen Preßluftmaschine

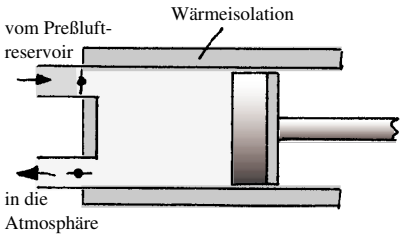


Abb. 5.14. Isentrope Preßluftmaschine

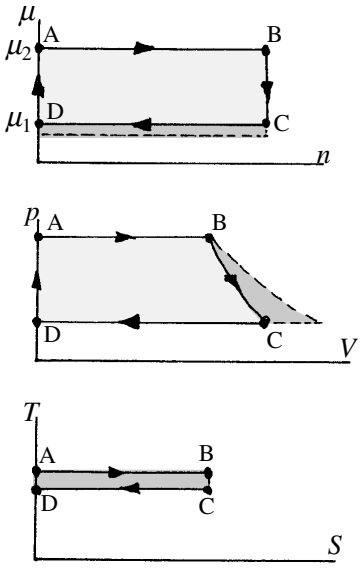


Abb. 5.15. μ-n-, p-V- und T-S-Diagramm der isentropen Preßluftmaschine

Die isentrope Preßluftmaschine (Dampfmaschine)

Der gerade beschriebene Kreisprozeß ist schwer zu realisieren, da Entropieleitung langsam geht. Reale Maschinen (Preßluftmaschinen oder Dampfmaschinen) arbeiten weitgehend isentrop, Abb. 5.14 und 5.15.

Die Temperatur nimmt beim Expansionsschritt BC ab. Daher ist bei C das chemische Potential μ_1 höher als bei der isothermen Maschine. Die die Maschine verlassende Luft (bzw. der Dampf) wäre noch zu gebrauchen: Man könnte zwischen Atmosphärenluft und der aus der Preßluftmaschine kommenden Luft eine Wärmekraftmaschine betreiben. Diese lieferte pro Zyklus gerade den in Abb. 5.15 schraffiert gezeichneten Energiebetrag.

5.2 Flüssigkeiten und Feststoffe

5.2.1 Das chemische Potential

Flüssigkeiten und Feststoffe haben die Eigenschaft, daß sich ihre Dichte nur schwer verändern läßt, und zwar weder durch Druckänderung, noch durch Temperaturänderung. Die folgenden Überlegungen sind nur dann auf Feststoffe anwendbar, wenn das ganze Problem isotrop ist, d. h. sowohl die den Feststoff charakterisierenden Koeffizienten als auch die mechanischen Spannungen müssen richtungsunabhängig sein. Aus der Erfahrung folgt

$$\kappa = -\frac{1}{V}\frac{\partial V(T,p,n)}{\partial p} \approx 0$$

$$\alpha = \frac{1}{V}\frac{\partial V(T,p,n)}{\partial T} \approx 0$$

Mit der Maxwellbeziehung (4.2a)

$$\frac{\partial V(T,p,n)}{\partial T} = -\frac{\partial S(T,p,n)}{\partial p}$$

folgt, daß auch

$$\frac{\partial S(T,p,n)}{\partial p} \approx 0$$

ist. Die Entropie ist also nahezu druckunabhängig. Das bedeutet keineswegs, daß S auch volumenunabhängig wäre. Eine andere Maxwellbeziehung lautet nämlich

$$\frac{\partial S(T,V,n)}{\partial V} = \frac{\partial p(T,V,n)}{\partial T}$$

und $\partial p(T, V, n)/\partial T$ ist erfahrungsgemäß sehr groß. Daß man S durch Volumenänderung nicht ändern kann, liegt einfach daran, daß die betrachteten Stoffe so schwer komprimierbar sind.

Für Flüssigkeiten und Feststoffe gilt außerdem $c_p \approx c_V$, und je tiefer die Temperatur ist, desto besser. Wir schreiben deshalb für c_p und c_V einfach c.

Mit Hilfe der Maxwellbeziehung (4.2c)

$$\frac{\partial V(T,p,n)}{\partial n} = \frac{\partial \mu(T,p,n)}{\partial p}$$

berechnen wir noch die Druckabhängigkeit des chemischen Potentials. Wegen $\alpha \approx 0$ und $\kappa \approx 0$ ist

$$\frac{\partial V(T,p,n)}{\partial n} = \hat{V}(T,p)$$

nahezu temperatur- und druckunabhängig, und man erhält

$$\mu(p) - \mu(p_0) = \hat{V} \cdot (p - p_0) \qquad (5.12)$$

Wir wenden Gleichung (5.12) auf zwei Beispiele an.

Das gravitochemische Potential in Flüssigkeiten

Wie in Abschnitt 5.1.4 gezeigt wurde, ist das gravitochemische Potential

$$\gamma = \mu + \hat{m}gz$$

Befindet sich die Flüssigkeit in Ruhe (z. B. Wasser in einem See), so herrscht gravitochemisches Gleichgewicht, es ist

$$\gamma(z) = \mu(z) + \hat{m}gz = \mu(0)$$

Wie beim Gas, nimmt das chemische Potential linear mit der Höhe ab. Mit der Formel für das chemische Potential als Funktion des Drucks wird:

$$\hat{V}\left[p(z) - p(0)\right] = -\hat{m}gz,$$

also

$$p(z) = p(0) - \rho_m gz$$

die bekannte Formel für den Schweredruck in einer Flüssigkeit. Warum fließt das Wasser nicht vom Grund des Sees zur Oberfläche, obwohl doch ein Antrieb $\Delta\mu$ vorhanden ist?

Erniedrigung des chemischen Potentials einer Flüssigkeit durch Zugabe einer kleinen Menge eines fremden Stoffes

Löst man in einer Flüssigkeit eine kleine Menge eines fremden Stoffes (Index G, Gelöstes), so nimmt das chemische Potential des Lösungsmittels ab. Wir betrachten das Experiment von Abb. 5.16. Wir nehmen an, das Lösungsmittel sei Wasser. Das Wasser links von der Membran befindet sich im chemischen Gleichgewicht mit dem Lösungsmittel Wasser rechts.

$$\mu_{H_2O,\,1} = \mu_{H_2O,\,2}$$

Durch die Membran strömt daher kein Wasser mehr hindurch, und die Flüssigkeitssäulen links und rechts verändern ihre Höhe nicht mehr. Der Druck rechts von der Membran muß nun gleich der Summe aus dem Druck links und dem Druck des Gelösten sein.

$$p_2 = p_1 + p_G$$

(Auf das Oberflächenstück A der Flüssigkeit rechts wirken zwei Kräfte: die Kraft $p_1 \cdot A$, die die Flüssigkeit 1 durch die Membran hindurch auf die Flüssigkeit 2 ausübt und die Kraft $p_G \cdot A$, die die Membran selbst auf die Flüssigkeit 2 ausübt.)

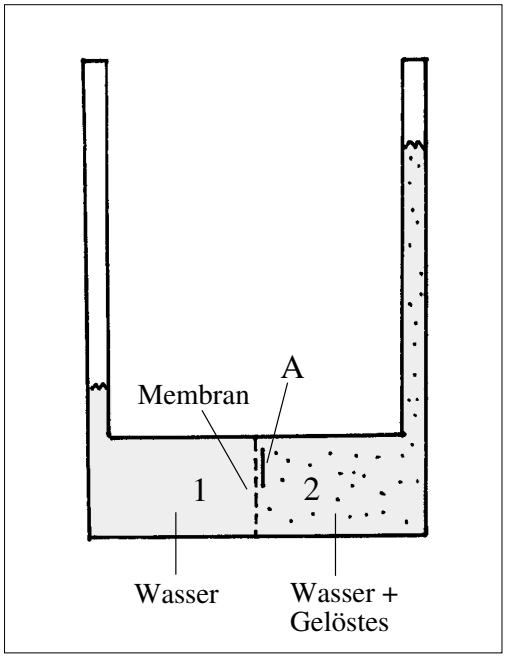


Abb. 5.16. Links (1) von der wasserdurchlässigen Membran befindet sich reines Wasser, in dem Wasser rechts (2) ist ein Fremdstoff gelöst. Das chemische Potential des Wasser ist links und rechts gleich.

Nun unterscheidet sich das Wasser rechts von der Membran in zweierlei Hinsicht vom Wasser links: erstens ist sein Druck höher und zweitens ist ein Fremdstoff in ihm gelöst. Sein chemisches Potential ist also

$$\mu_{H_2O,\,2} = \mu_{H_2O,\,1} + (V/n)(p_2 - p_1) + \Delta\mu(n_G)$$

Der zweite Summand auf der rechten Seite der Gleichung beschreibt die Änderung des chemischen Potentials durch den erhöhten Druck, der dritte Summand $\Delta\mu(n_G)$ ist die Änderung des chemischen Potentials durch den Fremdstoff. Damit die chemischen Potentiale links und rechts gleich sind, müssen beide Korrekturen zusammen null ergeben, d. h. es muß sein

$$\Delta\mu(n_G) = -(V/n)(p_2 - p_1)$$

Mit der Gasgleichung $p_G V = R n_G T$ und mit $p_2 = p_1 + p_G$ wird daher

$$\Delta\mu(n_G) = -\frac{V}{n}\frac{R n_G T}{V}$$

Nun ist n_G/n gleich dem Molenbruch x, und wir erhalten

$$\Delta\mu(n_G) = -xRT$$

Die Formel sagt uns, daß das chemische Potential des Wassers im Rhein höher ist als das des Wassers in der Nordsee. Man könnte also an der Rheinmündung ein Kraftwerk betreiben, in dem das Rheinwasser auf das niedrige Nordseepotential heruntergelassen, und dafür Elektrizität auf hohes elektrisches Potential hinaufgepumpt wird.

5.2.2 Die Entropie von Feststoffen

Es ist zweckmäßig, einen Festkörper in Gedanken in Teilsysteme zu zerlegen: Gittersystem, Elektronensystem, Spinsystem… Jedes dieser Teilsysteme trägt im Allgemeinen zur Entropie bei. Für viele Zwecke kann man diese Systeme einzeln betrachten. Manchmal ist eines dieser Systeme "gar nicht vorhanden": Seine Mengenvariable hat den Wert null. Mit Elektronensystem sind die sogenannten freien Elektronen gemeint. Ein elektrischer Nichtleiter hat also in diesem Sinn kein Elektronensystem.

Wir betrachten zunächst das Gittersystem (das Wort kommt daher, daß die Atome oder Ionen von Feststoffen ein Kristallgitter bilden). Die Erfahrung zeigt, daß die molare Wärmekapazität für alle Feststoffe bei niedrigen Temperaturen dem *Debyeschen Gesetz* folgt, Abb. 5.17:

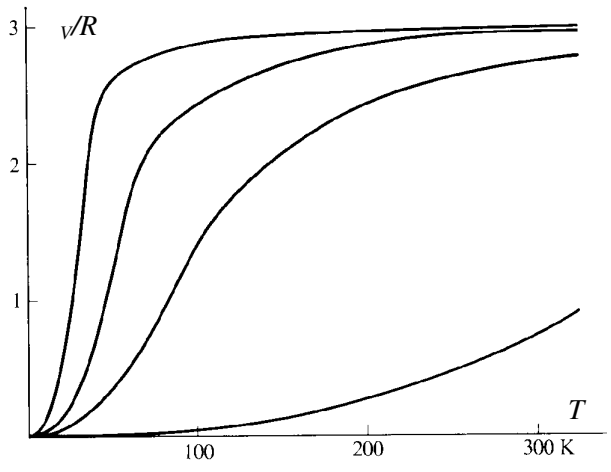
$$c = \frac{12}{5}\pi^4 R\left(\frac{T}{T_D}\right)^3 \qquad \text{für } T << T_D$$

Mit

$$c = \frac{d\hat{E}}{dT} = T\frac{d\hat{S}}{dT}$$

ist

$$\hat{S} = \int_0^T \frac{c}{T}dT = \frac{12}{5}\pi^4\frac{R}{T_D{}^3}\int_0^T T^2 dT = \frac{12}{5}\pi^4\frac{R}{3}\left(\frac{T}{T_D}\right)^3 = \frac{c}{3}$$



Stoff	T_D (in K)
Pb	88
Ag	215
Cu	315
Fe	453
KBr	177
NaCl	287
Ge	360
Diamant	1860

Tabelle 5.1

Auch die molare Entropie geht also mit der 3. Potenz von T, Abb. 5.18.

Der spezielle Stoff wird also allein durch T_D, die *Debye-Temperatur*, charakterisiert. In Tabelle 5.1 sind einige T_D-Werte aufgelistet.

Die Erfahrung zeigt außerdem, daß c auch für hohe Temperaturen ein einfaches Verhalten zeigt: Für Kristalle, die aus einer einzigen Atomsorte bestehen, geht c asymptotisch gegen $3R$, Abb. 5.17:

$c = 3R$ für $T >> T_D$.

Dies ist das *Dulong-Petitsche Gesetz*.

Von der Entropie des Elektronensystems merkt man nur etwas bei sehr tiefen Temperaturen (falls der Stoff überhaupt freie Elektronen hat, also falls er ein Metall ist). Sie verläuft proportional zu T, und die molare Entropie ist daher mit c identisch:

$\hat{S} = c \propto T$

5.3 Strömungen

Wir betrachten Rohrströmungen mit folgenden Eigenschaften: Alle partiellen Ableitungen nach t verschwinden, d. h. die Strömung ist stationär. Die Strömungsgeschwindigkeit ist über dem ganzen Rohrquerschnitt dieselbe. Der Rohrquerschnitt sei veränderlich, so daß sich die Strömungsgeschwindigkeit in Richtung der Rohrachse von Ort zu Ort ändert. Außerdem soll keine innere Reibung und keine Reibung mit der Rohrwand stattfinden. Für die Behandlung von Strömungen braucht man drei Arten von Zusammenhängen:

1. Die Bilanzgleichungen für die mengenartigen Größen E, S, n (oder m) und $\boldsymbol{p}$. In dem hier betrachteten Spezialfall stationärer Strömungen ist der Term dX/dt in den Bilanzgleichungen

$$\frac{dX}{dt} = I_X + \Sigma_X$$

immer gleich null.

2. Die Gibbssche Fundamentalform

Neben den Bilanzgleichungen der einzelnen mengenartigen Größen braucht man noch die Verknüpfungen zwischen den Strömen der mengenartigen Größen, die aus der Gibbsschen Fundamentalform folgen:

$$P = TI_S + \mu I_n + \frac{v}{2} I_{p\,\mathrm{konv}} \tag{5.13}$$

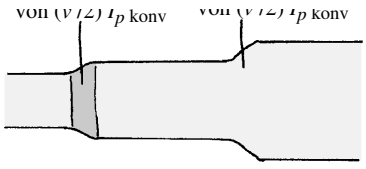
$(v/2)I_{p\ \mathrm{konv}}$ stellt nicht den ganzen "impulsgetragenen" Energiestrom dar, sondern nur den Anteil, der zum konvektiven Impulsstrom gehört. In anderen Worten: bewegte kinetische Energie. Der dem konduktiven Impulsstrom entsprechende (und aus der Mechanikvorlesung bekannte) Energiestrom $\boldsymbol{vF}$ steckt bereits in dem Term μI_n. (Die Stromdichte des konduktiven Impulsstroms ist der Druck – die Variable Druck tritt aber hier im chemischen Potential "versteckt" auf).

Wir wollen diesen Term herleiten. Es sei $\rho_{E\ \mathrm{kin}}$ die Dichte und $j_{E\,\mathrm{kin}}$ die Stromdichte der kinetischen Energie. Dann ist die entsprechende Stromstärke

$$A \cdot j_{E\,\mathrm{kin}} = A \cdot v \cdot \rho_{E\,\mathrm{kin}} = A \cdot v \cdot \frac{\rho_m}{2} v^2$$

Mit

$$I_{p\,\mathrm{konv}} = A \cdot j_{p\,\mathrm{konv}} = A \cdot v \cdot \rho_m \cdot v$$



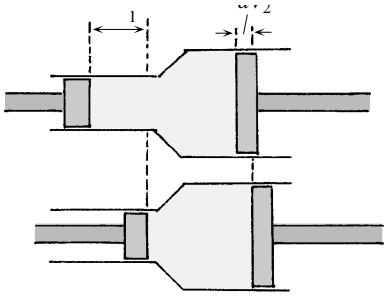
wird

$$A \cdot j_{E\,\mathrm{kin}} = \frac{v}{2} I_{p\,\mathrm{konv}}$$

Häufig ist bei einer Strömung P längs des ganzen Weges konstant, die einzelnen Beiträge in (5.13) ändern sich aber an Stellen, an denen sich der Rohrquerschnitt ändert, Abb. 5.19. Das kann man auch so ausdrücken: Die Beladung eines Energieträgers ändert sich auf Kosten der Beladung eines anderen. Die Energie wird innerhalb der Strömung von einem Träger auf einen anderen umgeladen.

Mit $I_S = \hat{S} \cdot I_n$ und $I_{p\,\mathrm{konv}} = \hat{p} \cdot I_n$ läßt sich (5.13) schreiben:

$$P = \left(T \cdot \hat{S} + \mu + \frac{v}{2} \hat{p} \right) I_n \tag{5.14}$$



3. Schließlich muß man noch die den individuellen strömenden Stoff (ideales Gas, inkompressible Flüssigkeit, etc) charakterisierenden Beziehungen angeben.

5.3.1 Strömungen ohne Energiefluß durch die Rohrwand

Für Strömungen ohne Energiefluß durch die Rohrwand gilt ein einfaches Gesetz:

$$\hat{E} + p\hat{V} = \text{const}$$

Zum Beweis stellen wir uns vor, die Strömung komme zustande wie es Abb. 5.20 zeigt: durch zwei sich bewegende Kolben. Damit setzen wir voraus, daß in Strömungsrichtung keine Diffusion und keine Wärmeleitung stattfindet. Für die Energieänderung dE des Systems zwischen den beiden Kolben gilt

$$dE = -p_1 dV_1 - p_2 dV_2$$

Man kann sich vorstellen, daß die Energieänderung dE dadurch zustande gekommen ist, daß die ganze im Volumen dV_1 enthaltene Energie dE_1 verschwindet und die ganze in dV_2 enthaltene Energie dE_2 hinzukommt, so daß

$$dE = dE_1 + dE_2 = -p_1 dV_1 - p_2 dV_2$$

wird oder

$$d(E_1 + p_1 V_1) + d(E_2 + p_2 V_2) = 0$$

Verfolgt man eine bestimmte Gasmenge auf ihrem Weg von links nach rechts, so ist also für dieses System

$$E + p\,V = \text{const}$$

oder pro Menge geschrieben

$$\hat{E} + p\hat{V} = \text{const}$$

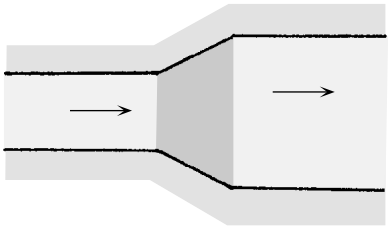
Dies ist eine für Strömungen wichtige Regel: Wenn die Energiestromstärke in einer Strömung von einem Rohrquerschnitt zum anderen konstant ist, wenn also keine Energie "seitlich herausgeholt oder hineingesteckt" wird, so hat der Ausdruck $E + pV$ bei beiden Rohrquerschnitten denselben Wert.

Wir haben früher Prozesse betrachtet, bei denen der Wert einer Variable konstant ist, z. B. isotherme Prozesse (T = const), isentrope Prozesse (S = const), isoenergetische Prozesse (E = const). Wir haben hier einen Prozeß vor uns, bei dem eine bestimmte Kombination von Variablen konstant ist, nämlich $E + pV$. Zur Vereinfachung der Gleichungen geben wir dieser Variablenkombination ein eigenes Symbol:

$$E + pV = H$$

und

$$\hat{E} + p\hat{V} = \hat{H}$$



Wir erinnern uns, daß diese Bildung auch Enthalpie genannt wird, und daß sie Gibbsfunktion ist, wenn sie als Funktion der Variablen S, p und n geschrieben wird.

5.3.2 Strömung eines idealen Gases ohne Energiefluß durch die Rohrwand

Wir setzen in Gleichung (5.14) ein

$$\hat{p}(v) = \hat{m} \cdot v$$

$$\hat{S}(T,p) = R \ln \frac{p_0}{p} + c_p \ln \frac{T}{T_0} + \hat{S}(T_0, p_0)$$

$$\mu(T,p) = RT \ln \frac{p}{p_0} - c_p T \ln \frac{T}{T_0} - T\hat{S}(T_0,p_0) + c_p(T - T_0) + T_0\hat{S}(T_0,p_0) + \mu(T_0,p_0)$$

und erhalten

$$P = \left[c_p(T - T_0) + T_0\hat{S}(T_0,p_0) + \mu(T_0,p_0) + \frac{\hat{m}}{2} v^2 \right] I_n \tag{5.15}$$

Mit P = const und I_n = const folgt daraus

$$c_p(T - T_0) + T_0\hat{S}(T_0,p_0) + \mu(T_0,p_0) + \frac{\hat{m}}{2} v^2 = \text{const}$$

Hier und im Folgenden heißt “const” “hat denselben Wert an jedem Rohrquerschnitt”. Wir nennen nun diejenige Temperatur, bei der das Gas die Geschwindigkeit $v = 0$ hat T_0 (“Kesselzustand”) und erhalten

$$c_p T + \frac{\hat{m}}{2} v^2 = c_p T_0 \tag{5.16}$$

Je schneller das Gas strömt, desto niedriger ist also seine Temperatur.

Wir betrachten eine Anwendung dieser Beziehung, Abb. 5.21.

Ein ideales Gas strömt durch eine sogenannte Drossel: einen Strömungswiderstand, durch den das Gas hindurchfließt, ohne beschleunigt zu werden, ohne also dahinter einen Strahl oder Wirbel zu bilden. Der Widerstand sei gegen die äußere Umgebung thermisch isoliert, so daß er der Gasströmung keine Energie entnehmen kann.

In der Drossel entspannt sich das Gas: Sein Druck und seine Dichte nehmen ab. Damit $v_1 = v_2$ ist, muß sich in der Drossel der Rohrquerschnitt etwas vergrößern. Mit der vorigen Gleichung ergibt sich

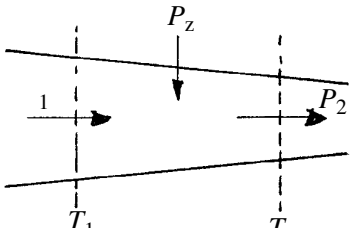
$$c_p(T_1 - T_0) = c_p(T_2 - T_0)$$

also

$$T_1 = T_2$$

Mit der Gasgleichung folgt daraus, daß der Druck um denselben Faktor abnimmt, um den das molare Volumen zunimmt.

5.3.3 Isotherme Strömung des idealen Gases



Die Bilanzgleichung der Energie ist, Abb. 5.22:

$P_2 = P_1 + P_z$

Mit (5.15) und mit $T_1 = T_2$ ergibt sich

$$\frac{\hat{m}}{2} v_2{}^2 I_n = \frac{\hat{m}}{2} v_1{}^2 I_n + T \cdot I_{S,z}$$

Hier ist $I_{S,z}$ der zusätzliche Entropiestrom, d. h. der Entropiestrom, der von der Seite zu- oder abfließt, damit T konstant bleibt.

Mit

$$I_{S,z} = \hat{S}_z \cdot I_n$$

und

$$\hat{S}_z = R \ln \frac{p_1}{p_2}$$

(denn T = const) wird

$$\frac{\hat{m}}{2} (v_2{}^2 - v_1{}^2) = T \cdot R \cdot \ln \frac{p_1}{p_2}$$

Nehmen wir als Zustand 1 den Kesselzustand, so daß $v_1 = 0$, und nennen $p_1 = p_0$, $v_2 = v$ und $p_2 = p$, so wird

$$v^2 = \frac{2RT}{\hat{m}} \ln \frac{p_0}{p}$$

Je schneller das Gas strömt, desto niedriger ist also sein Druck.

5.3.4 Ideale Strömungen inkompressibler Flüssigkeiten

Da die Flüssigkeit nicht komprimiert wird (weil es so schwer geht), und da $\partial S(T, p, n)/\partial p \approx 0$ ist, ist eine isentrope Strömung gleichzeitig auch isotherm. Wir betrachten solche isentrop-isothermen Strömungen.

Mit (5.14) wird

$$P = \left(T \cdot \hat{S} + \mu + \frac{\hat{m}}{2} v^2 \right) I_n = \text{const}$$

und mit

$$\hat{S} = \text{const}$$

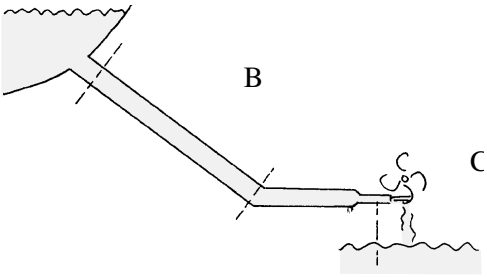
$$\mu + \frac{\hat{m}}{2} v^2 = \text{const}$$

Mit

$$\mu(p) = \hat{V}(p - p_0) + \mu(p_0)$$

(Gleichung (5.12)) ergibt sich

$$\hat{V} \cdot p + \frac{\hat{m}}{2} v^2 = \text{const}$$



und mit

$$\rho_m = \frac{\hat{m}}{\hat{V}}$$

wird daraus

$$p + \frac{\rho_m}{2} v^2 = \text{const}$$

Diese Beziehung heißt *Bernoulli-Gleichung*. Nach ihr ist der Druck umso kleiner, je größer die Strömungsgeschwindigkeit ist. An Stellen, an denen ein Rohr weit ist, ist also der Druck höher als an engen Stellen.

5.3.5 Flüssigkeitsströmungen im Schwerefeld

Wir haben bisher stillschweigend vorausgesetzt, daß kein Gravitationsfeld vorhanden ist. Mit Gravitationsfeld wird aus (5.13)

$$P = TI_S + \mu I_n + \frac{v}{2} I_{p,\text{konv}} + ghI_m$$

und

$$P = (T\hat{S} + \mu + \frac{\hat{m}}{2} v^2 + \hat{m}gh) I_n$$

Das ist zwar der an I_n gekoppelte Energiestrom. Ein Teil davon, nämlich der, der seinen Ursprung im Gravitationsfeld hat, fließt aber nicht an derselben Stelle wie I_n.

Mit $\hat{S} = \text{const}$, $\mu(p) = \hat{V}(p - p_0) + \mu(p_0)$ und $\rho_m = \frac{\hat{m}}{\hat{V}}$,

und mit P = const, I_n = const und T = const wird

$$p + \frac{\rho_m}{2} v^2 + \rho_m \cdot g \cdot h = \text{const}$$

Auf dem Weg von A nach C, Abb. 5.23, wird Energie zweimal umgeladen: Auf AB nimmt die Beladung von I_n auf Kosten von der von I_m zu. In der Verengung (Düse) nimmt die Beladung von I_p auf Kosten von der von I_n zu.

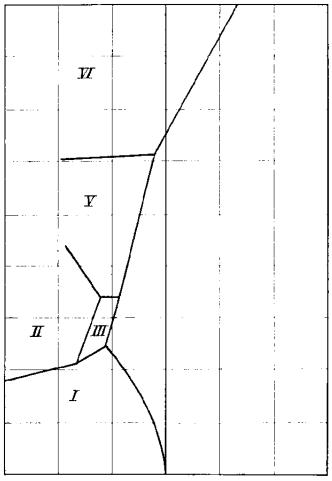
5.4 Phasenübergänge

5.4.1 Phasen

Das Wort Phase hat eine ähnliche Bedeutung wie das Wort Stoff. Da man aber nicht gern sagt, Eis und flüssiges Wasser seien verschiedene Stoffe, spricht man hier lieber von verschiedenen Phasen. Von zwei verschiedenen Phasen spricht man nicht, wenn man z. B. einmal flüssiges Wasser bei 10 °C und daneben flüssiges Wasser von 20 °C vorliegen hat.

Um von einer Phase zu einer anderen zu gelangen, müssen die Werte irgendwelcher Variablen unstetige Veränderungen erfahren: beim Übergang flüssiges Wasser → gasförmiges Wasser z. B. machen die Größen molare Entropie und molares Volumen einen Sprung. Man nehme aber diese Definition nicht zu ernst: Man kann den Sprung in dem zitierten Beispiel dadurch vermeiden, daß man außen um den sogenannten kritischen Punkt herumläuft.

Die bekanntesten Phasen sind die feste, die flüssige und die gasförmige Phase, in denen viele Stoffe auftreten können. Daneben treten aber besonders Feststoffe noch in unzähligen anderen Phasen auf: verschiedene Kristallmodifikationen; Phasen, in denen ein Teil des Kristallgitters (eine Ionensorte) fest, eine andere flüssig ist; Phasen, die durch verschiedene Ordnungszustände der atomaren magnetischen oder elektrischen Momente charakterisiert sind; Phasen des Elektronensystems (Normal- und Supraleitung) und noch viele andere.



5.4.2 Phasenübergänge

Phasenübergänge sind Reaktionen. Kann die Reaktion ungehemmt ablaufen, so herrscht während des Phasenübergangs von Phase I in Phase II chemisches Gleichgewicht, es ist

$$\mu_{\mathrm{I}}(p, T) = \mu_{\mathrm{II}}(p, T)$$

Diese Gleichung definiert einen Zusammenhang zwischen Druck und Temperatur $p = p(T)$. Stellt man die Funktion in einem p-T-Koordinatensystem dar, so spricht man von einem *Zustands-* oder *Phasendiagramm*. Für p-T-Wertepaare, die auf der Koexistenzkurve $p(T)$ liegen, existieren beide Phasen nebeneinander. Außerhalb der Kurve ist nur eine einzige Phase stabil. Die $p(T)$-Kurve, die die gasförmige von der flüssigen Phase trennt, heißt die *Dampfdruckkurve* des Stoffs. Der Druck $p(T)$ heißt der *Dampfdruck der Flüssigkeit* bei der Temperatur T. Die Dampfdruckkurve endet im *kritischen Punkt* (bei $T = T_{\mathrm{kr}}$ und $p = p_{\mathrm{kr}}$). Die Abbildungen 5.24 und 5.25 zeigen das Phasendiagramm von Wasser in zwei verschiedenen Maßstäben. In Abb. 5.26 ist das Phasendiagramm von Schwefel dargestellt.

In Tripelpunkten haben die chemischen Potentiale von drei Phasen denselben Wert. Dies ist eine Bedingung, die *p und T* festlegt. Man kann also, wenn man einen Stoff in den Zustand bringt, in dem drei Phasen koexistieren, eine bestimmte Temperatur einstellen: einen Fixpunkt der Temperatur. Die Einheit der Temperatur hat man über den Tripelpunkt des Wassers definiert (siehe Abschnitt 2.4).

Tabelle 5.2 gibt Dampfdruckwerte des Wassers bei verschiedenen Temperaturen wieder. In Tabelle 5.3 sind die Dampfdruckwerte einiger Stoffe bei 20 °C aufgeführt.

Ob ein Stoff bei einer bestimmten Temperatur normal- oder supraleitend ist, hängt vom Magnetfeld ab. Abb. 5.27 zeigt das H-T-Phasendiagramm von Blei.

5.4.3 ξ-X-Diagramme

Um besser zu durchschauen, wie sich bei einem Phasenübergang die verschiedenen Variablen ändern, betrachten wir Phasenübergänge gasig-flüssig in verschiedenen Darstellungen, Abb. 5.28 und 5.29.

Bei fester Temperatur wird das Volumen des Gases vermindert. Dabei erhöht sich zunächst der Druck, siehe den Weg im p-T-Diagramm, Abb. 5.28. Sobald dieser Weg die Dampfdruckkurve erreicht, beginnt die Verflüssigung. Wir befinden uns im p-V-Diagramm im Punkt α. Der Druck ändert sich nun trotz Volumenverminderung nicht mehr. Die Verflüssigung schreitet fort bis im Punkt β der ganze Stoff flüssig ist. Eine weitere Volumenverminderung ist von einem starken Druckanstieg begleitet. Im p-T-Diagramm verlassen wir die Dampfdruckkurve. Beim Übergang flüssig $\rightarrow$ gasig ändert sich das molare Volumen um einen endlichen Betrag. Dieser ist für den Stoff charakteristisch, hängt aber von der Temperatur ab. In Tabelle 5.4 ist das molare Volumen von flüssigem Wasser (Index F) und von Wasserdampf (Index D) für verschiedene Temperaturen aufgelistet.

Wir führen nun der Flüssigkeit bei festem Druck Entropie zu. Dabei erhöht sich zunächst die Temperatur, siehe den Weg im p-T-Diagramm, Abb. 5.29. Sobald dieser Weg die Dampfdruckkurve erreicht, beginnt die Verdampfung. Im T-S-Diagramm befinden wir uns im Punkt γ. Die Temperatur ändert sich nun trotz Entropiezufuhr nicht mehr. Die Verdampfung schreitet fort, bis im

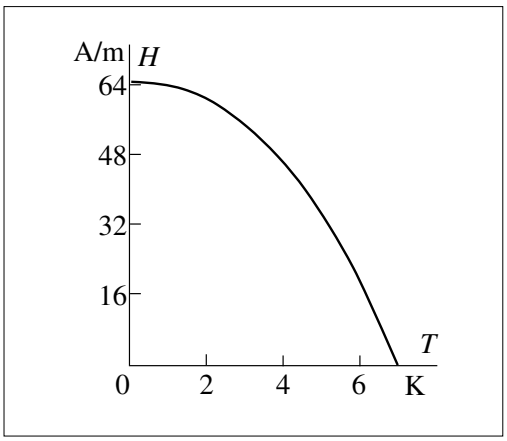
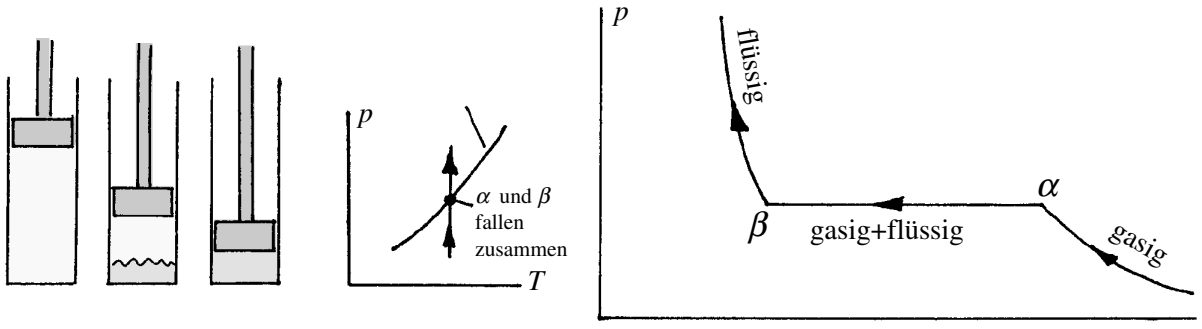


Abb. 5.27. H-T-Phasendiagramm von Blei



Punkt δ der ganze Stoff gasförmig ist. Eine weitere Entropiezufuhr ist wieder von einer Temperaturerhöhung begleitet; wir verlassen die Dampfdruckkurve im *p*-*T*-Diagramm. Beim Übergang flüssig $\rightarrow$ gasig ändert sich die molare Entropie um einen endlichen Betrag. Dieser ist für den Stoff charakteristisch, hängt aber noch von der Temperatur ab. Tabelle 5.4 enthält in der 4. Spalte diese Änderung der molaren Entropie von Wasser bei verschiedenen Temperaturen.

$T\Delta\hat{S}$ nennt man die molare Verdampfungswärme.

5.4.4 Die Clausius-Clapeyron-Gleichung

Der Verlauf der Koexistenz-Kurve $p(T)$ zwischen den Phasen I und II steht in einfachem Zusammenhang mit den Werten von

$$\hat{S}_{\mathrm{I}} - \hat{S}_{\mathrm{II}} \quad \text{und} \quad \hat{V}_{\mathrm{I}} - \hat{V}_{\mathrm{II}}$$

bei der Temperatur T. Auf der Koexistenz-Kurve ist $\mu_{\mathrm{I}} = \mu_{\mathrm{II}}$, also gilt dort

$$\frac{d(\mu_{\mathrm{I}} - \mu_{\mathrm{II}})}{dT} = 0$$

und damit

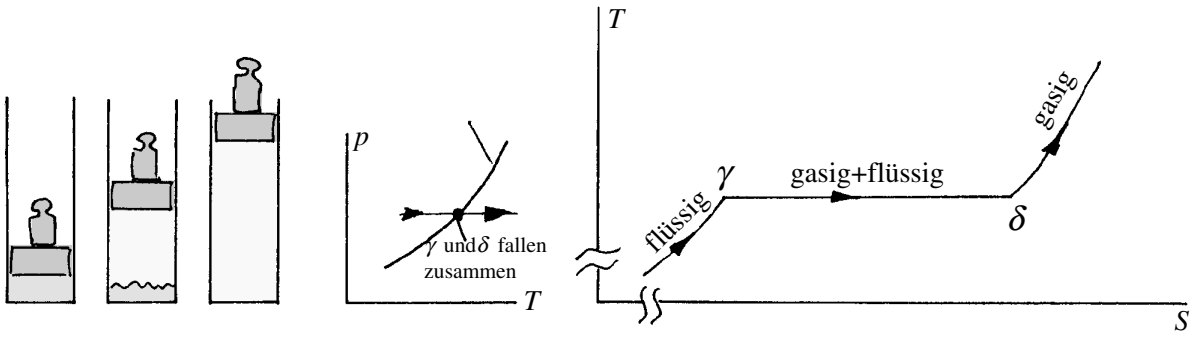
$$\frac{\partial\mu_{\mathrm{I}}(p,T)}{\partial T} + \frac{\partial\mu_{\mathrm{I}}(p,T)}{\partial p}\cdot\frac{dp}{dT} - \frac{\partial\mu_{\mathrm{II}}(p,T)}{\partial T} - \frac{\partial\mu_{\mathrm{II}}(p,T)}{\partial p}\cdot\frac{dp}{dT} = 0$$

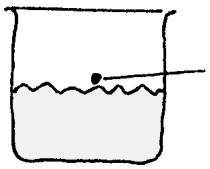
Mit den Maxwellbeziehungen (4.2b) und (4.2c) wird

$$-\hat{S}_{\mathrm{I}}(p,T) + \hat{S}_{\mathrm{II}}(p,T) + \left[\hat{V}_{\mathrm{I}}(p,T) - \hat{V}_{\mathrm{II}}(p,T)\right]\cdot\frac{dp}{dT} = 0$$

also

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta\hat{S}(T)}{\Delta\hat{V}(T)} \qquad \text{Clausius - Clapeyron - Gleichung}$$





Beim Verdampfen nehmen die molare Entropie und das molare Volumen zu, d. h. Zähler und Nenner auf der rechten Seite der Clausius-Clapeyron-Gleichung haben dasselbe Vorzeichen. Also ist *dp/dT* positiv; mit zunehmendem Druck steigt die Siedetemperatur. Dasselbe gilt normalerweise auch für das Schmelzen, auch die Schmelzdruckkurve hat eine positive Steigung. Wasser macht hier allerdings eine Ausnahme, denn beim Schmelzen nimmt sein Volumen ab (obwohl die molare Entropie natürlich zunimmt). Die Schmelzdruckkurve hat also eine negative Steigung ("Anomalie des Wassers").

5.4.5 Verdunsten und Sieden

In einem oben offenen Gefäß befinde sich Wasser. Das chemische Potential des Wasserdampfes μ_D ist direkt über der Wasseroberfläche gleich dem des flüssigen Wassers μ_F unterhalb der Wasseroberfläche. Der Partialdruck des Wasserdampfes ist gleich dem Dampfdruck p_D, Abb. 5.30. Weiter oben werden im Allgemeinen Partialdruck und chemisches Potential geringer. Es herrscht eine chemische Spannung, und daher diffundiert gasförmiges Wasser aus der Oberflächenregion weg. Damit dort das chemische Potential auf dem Gleichgewichtswert bleibt, muß Wasser aus dem flüssigen in den gasförmigen Zustand übergehen: Es *verdunstet*.

Der Partialdruck des Wassers über der Flüssigkeitsoberfläche wächst mit zunehmender Temperatur. Erreicht er den Wert des Luftdrucks, so wird der Partialdruck der Luft null. Der Wasserdampf braucht von jetzt ab nicht mehr durch die Luft hindurchzudiffundieren, er drückt die Luft weg und strömt ungehindert nach oben weg. Der Widerstand gegen die Ausbreitung nimmt sehr stark ab, die Ausbreitung ist praktisch ungehemmt. Das Verdampfen geht so schnell weiter wie es der Wärmenachlieferung entspricht.

Man sagt, das Wasser *siedet*. Wird das Wasser, wie gewöhnlich auf dem Herd, von unten erhitzt, so muß der Dampf von unten durch die Flüssigkeit hindurchgelangen, er muß Blasen bilden. Damit das möglich ist, muß die Temperatur so weit steigen, bis der Dampfdruck gleich dem Druck im Wasser am Boden des Gefäßes wird.

Wir betrachten eine Flüssigkeit, die sich zusammen mit ihrem Dampf in einem geschlossenen Gefäß befindet, Abb. 5.31a. Beide haben dasselbe chemische Potential. Abb. 5.31b zeigt die $\mu(p)$-Kurven (bei fester Temperatur). Löst man nun in der Flüssigkeit einen Fremdstoff, so sinkt das chemische Potential der Flüssigkeit (Vergl. Abschnitt 5.2.1) um $\Delta\mu = -xRT$ (x = Molenbruch des Gelösten). Gas und Flüssigkeit kommen aus dem chemischen Gleichgewicht. Es wird nun solange Gas kondensieren, bis das chemische Potential des Gases auf den Wert der Flüssigkeit abgesunken ist. Der Dampfdruck der Flüssigkeit hat sich also durch Zugabe des Fremdstoffs erniedrigt. Aus diesem Grunde steigt auch der Siedepunkt einer Flüssigkeit bei Zugabe eines Fremdstoffs. Aus dem gleichen Grund sinkt der Schmelzpunkt, wenn man in eine Flüssigkeit einen Fremdstoff tut, etwa Salz in Wasser.

5.4.6 Lösungen

Auch der sogenannte Bodenkörper und das Gelöste bilden zwei Phasen, zwischen denen ein Übergang stattfinden kann, Abb. 5.32a. Auch hier kommt der Übergang zum Stillstand, wenn die chemischen Potentiale gleich sind, wenn also

$\mu_{\text{Bodenkörper}} = \mu_{\text{Gelöstes}}$

ist. Ein ähnliches System bilden zwei nicht mischbare Flüssigkeiten A und B, Abb. 5.32b.

Nicht mischbar heißt keineswegs, daß in der Flüssigkeit A nichts von Stoff B, und daß in Flüssigkeit B nichts von Stoff A enthalten ist. In A ist eine geringe Menge B gelöst, und in B eine geringe Menge A. Das in A gelöste B ist die "Gasphase" des flüssigen B und das in B gelöste A ist die "Gasphase" des flüssigen A.

Die Flüssigkeit X stellt jeweils das "Vakuum" für das Gas des Stoffs Y dar. Der osmotische Druck ist hier ein "Dampfdruck". Auch hier gibt es eine kritische Temperatur T_{kr}. Oberhalb T_{kr} sind die beiden Phasen jedes Stoffs nicht mehr voneinander zu unterscheiden, die beiden Stoffe werden mischbar.

5.5 Reale Gase

5.5.1 Der kritische Punkt

Ein Gas befolgt die Zustandsgleichung $pV = nRT$ nur, solange ρ_n klein und T groß ist.

Abb. 5.33 zeigt die Isothermen von CO_2 im p-V-Diagramm und die Isobaren im T-S-Diagramm für Bedingungen, unter denen CO_2 nicht mehr ideal ist. Unterhalb der gestrichelten Grenzkurven existieren Flüssigkeit und Gas gleichzeitig. Bewegt man sich auf einer Isotherme (oberes Teilbild) von rechts nach links, so tritt man in einem Punkt β in dieses Koexistenzgebiet ein. Der Anteil Gas vermindert sich dann immer mehr zugunsten der Flüssigkeit. Im Punkt α ist der Phasenübergang abgeschlossen, der ganze Stoff ist flüssig. Die Isotherme steigt hier steil an, denn die Kompressibilität der Flüssigkeit ist sehr gering. Die zu hohen Temperaturen gehörenden Isothermen durchqueren dieses Gebiet nicht. Bei diesen Temperaturen ist eine Unterscheidung zwischen Gas und Flüssigkeit nicht mehr möglich. Die Temperatur, von der ab ein Phasenübergang existiert, heißt *kritische Temperatur*. Der Druck, bei dem die Isotherme der kritischen Temperatur das Koexistenzgebiet berührt, heißt *kritischer Druck* p_{k}. Wasserdampf in einem Zustand innerhalb der Grenzkurve heißt Naßdampf.

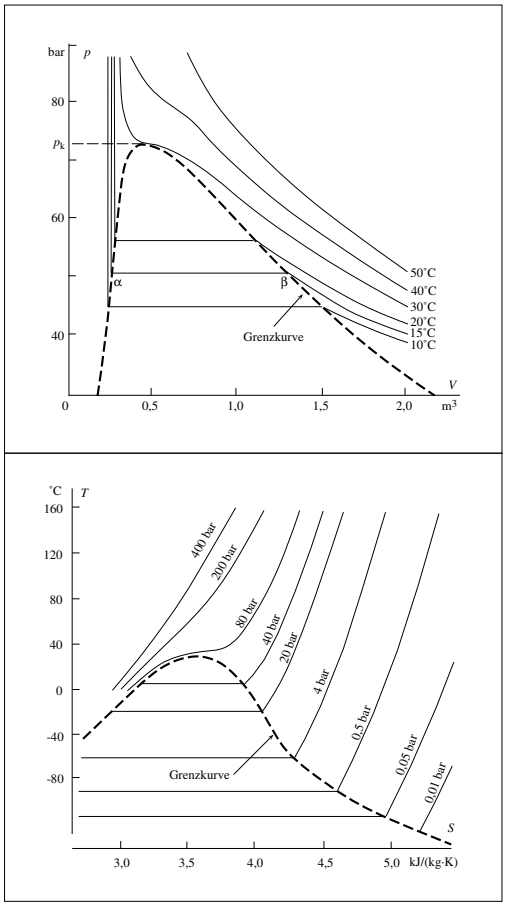


Abb. 5.33. Kohlenstoffdioxid: Isothermen im p-V-Diagramm und Isobaren im T-S-Diagramm

5.5.2 Die Van-der-Waals-Gleichung

Ein Gas, für das die Zustandsgleichung des idealen Gases nicht mehr gilt, läßt sich außerhalb der Grenzkurve näherungsweise durch eine etwas kompliziertere Zustandsgleichung beschreiben, die Van-der-Waals-Gleichung:

$$\left(p + \frac{a}{\hat{V}^2}\right) \cdot (\hat{V} - b) = RT$$

a und b sind zwei das individuelle Gas charakterisierende Konstanten. In Abb. 5.34 ist der Verlauf der Isothermen nach der Van-der-Waals-Gleichung eingezeichnet.

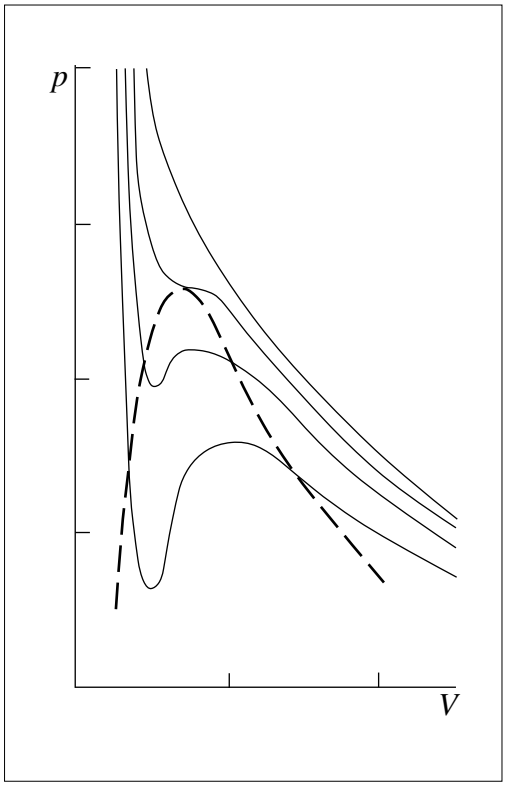


Abb. 5.34. Isothermen nach der Van-der-Waals-Gleichung

5.5.3 Adiabatische Strömung eines realen Gases - der Joule-Thomson-Effekt

Wir betrachten die stationäre Strömung eines realen Gases durch ein Rohr mit einem dissipativen Widerstand (Vergleiche Abschnitt

5.3.2) und fragen nach der Temperaturänderung des Gases. Um den Beschleunigungseffekt, der in Abschnitt 5.3.2 behandelt wurde, auszuschließen, erweitert sich das Rohr am Widerstand so, daß die Strömungsgeschwindigkeit davor und dahinter dieselbe ist. Wir fragen also danach, welche Änderung dT der Temperatur bei einer gegebenen Druckänderung dp bei $H = \text{const}$ entsteht, d. h. nach

$$\frac{\partial T(\hat{H}, p)}{\partial p}$$

Dazu brauchen wir

$$d\hat{H}(T,p) = \frac{\partial \hat{H}(T,p)}{\partial p}dp + \frac{\partial \hat{H}(T,p)}{\partial T}dT \tag{5.17}$$

Wir gehen aus von

$$d\hat{H} = Td\hat{S} + \hat{V}dp$$

Vergleich mit

$$d\hat{H}(\hat{S},p) = \frac{\partial \hat{H}(\hat{S},p)}{\partial \hat{S}}d\hat{S} + \frac{\partial \hat{H}(\hat{S},p)}{\partial p}dp$$

liefert

$$\frac{\partial \hat{H}(\hat{S},p)}{\partial \hat{S}} = T \qquad \frac{\partial \hat{H}(\hat{S},p)}{\partial p} = \hat{V} \tag{5.18}$$

Wir drücken nun die gesuchten Ableitungen in (5.17) durch die bekannten in (5.18) unter Zuhilfenahme der Regeln der Differentialrechnung und einer Maxwellbeziehung aus:

$$\frac{\partial \hat{H}(T,p)}{\partial p} = \ldots = \hat{V} + T\frac{\partial \hat{S}(T,p)}{\partial p} = \hat{V} - T\frac{\partial \hat{V}(T,p)}{\partial T}$$

$$= \hat{V} - T\hat{V}\alpha = \hat{V}(1 - T\alpha)$$

$$\frac{\partial \hat{H}(T,p)}{\partial T} = T\frac{\partial \hat{S}(T,p)}{\partial T} = c_p$$

Damit wird

$$d\hat{H}(T,p) = \hat{V}(1 - \alpha T)dp + c_p dT$$

Mit

$$d\hat{H}(T,p) = 0$$

folgt daraus die gesuchte Temperaturänderung:

$$\frac{\partial T(\hat{H},p)}{\partial p} = \frac{\hat{V}(\alpha T - 1)}{c_p} \tag{5.19}$$

Für ein ideales Gas ist $\alpha = 1/T$, die Temperaturänderung also, wie schon in Abschnitt 5.3.2 berechnet, null. Im Allgemeinen ist der Ausdruck (5.19) für ein Gas für hohe Temperaturen negativ, d. h. Entspannung des Gases hat eine Temperaturerhöhung zur Folge. Für niedrige Temperaturen ist (5.19) positiv: Entspannung des Gases ist von einer Temperaturerniedrigung begleitet. Bei der Inversionstemperatur $T_i = 1/\alpha$ bleibt die Temperatur unverändert, Tabelle 5.5.

Stoff	T_i (K)
H_2	224
He	35
O_2	1041
N_2	866

Tabelle 5.5. Inversionstemperaturen einiger Stoffe

Wir berechnen die Inversionstemperatur für ein Van-der-Waals-Gas. Es ist

$$T_\mathrm{i} = \frac{1}{\alpha} = \frac{1}{\frac{1}{\hat{V}}\frac{\partial \hat{V}(T,p)}{\partial T}} = \hat{V}\frac{\partial T(p,\hat{V})}{\partial \hat{V}} = \frac{\hat{V}}{R}\left[-\frac{2a}{\hat{V}^3}(\hat{V}-b) + p_\mathrm{i} + \frac{a}{\hat{V}^2}\right]$$

Wir berechnen p_i aus der Van-der-Waals-Gleichung

$$p_\mathrm{i} = \frac{RT_\mathrm{i}}{\hat{V}-b} - \frac{a}{\hat{V}^2}$$

und setzen ein:

$$T_\mathrm{i} = \frac{\hat{V}}{R}\left[-\frac{2a}{\hat{V}^3}(\hat{V}-b) + \frac{RT_\mathrm{i}}{\hat{V}-b} - \frac{a}{\hat{V}^2} + \frac{a}{\hat{V}^2}\right]$$

Nach T_i aufgelöst ergibt sich

$$T_\mathrm{i} = \frac{2a(\hat{V}-b)^2}{Rb\hat{V}^2}$$

Für nicht zu hohe Gasdichten ist

$$\hat{V} >> b$$

und die Inversionstemperatur wird unabhängig vom molaren Volumen:

$$T_\mathrm{i} = \frac{2a}{Rb}$$

Die Abkühlung eines sich entspannenden Gases bei $E + pV = \text{const}$ nennt man *Joule-Thomson-Effekt*. Man nützt ihn im Linde-Verfahren zur Luftverflüssigung aus.

5.6 Das Licht-Gas

5.6.1 Thermische Strahlung

Unter den Zuständen des elektromagnetischen Feldes gibt es solche, die mit Hilfe sehr weniger Variablen beschrieben werden können, z. B.

- homogenes elektrisches Feld;

- ebene elektromagnetische Welle.

Eine andere Klasse von Zuständen, die mit ganz wenigen Variablen charakterisiert werden können, stellt die *thermische Strahlung* dar. Die Variablen, mit denen man sie zweckmäßigerweise beschreibt, sind die in der Thermodynamik üblichen: Energie, Entropie, Volumen, Temperatur, Druck und chemisches Potential. Wir nennen die thermische Strahlung auch thermisches Licht oder Wärmestrahlung. Da die Lichtteilchen, die Photonen, in einem leeren Kasten frei herumfliegen können, bezeichnen wir Licht auch als ein Gas. Thermische Strahlung befindet sich in jedem leeren Behälter, dessen Wände elektromagnetische Strahlung absorbieren. Jeder Körper, der elektromagnetische Strahlung absorbiert, emittiert auch elektromagnetische Strahlung. Im thermischen Gleichgewicht zwischen Wand und Strahlung absorbiert die Wand genausoviel Strahlung wie sie emittiert, und die Strahlung hat dieselbe Temperatur wie die Wand. Absorbiert die Wand des Behälters Strahlung jeder Wellenlänge, ist die Wand also schwarz, so nennt man die Strahlung im Behälter *schwarze Strahlung*.

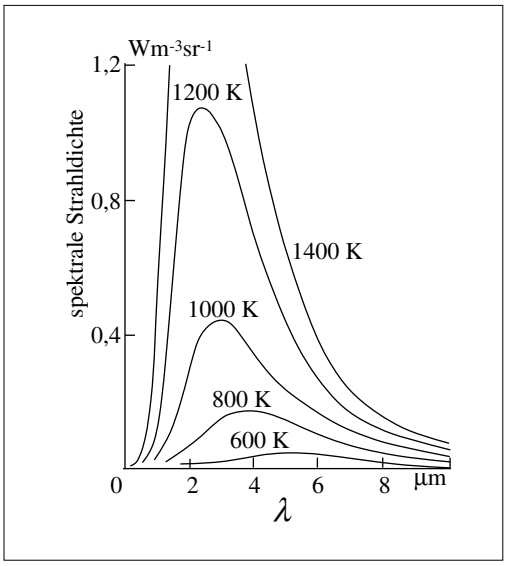


Abb. 5.35. Spektren von schwarzer Strahlung verschiedener Temperaturen

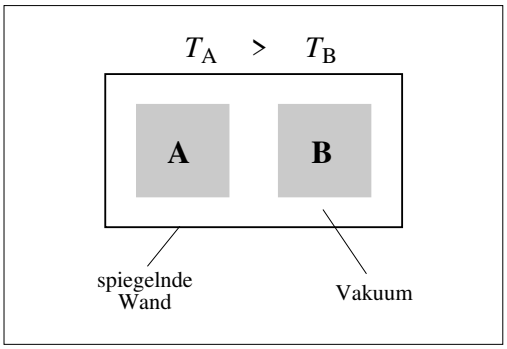


Abb. 5.36. Die Temperatur des linken Körpers nimmt ab. Daher muß die Strahlung Entropie transportieren.

Schwarze Strahlung kann sich auch in einem Behälter mit spiegelnden Wänden befinden. Damit Strahlung durch eine einzige Temperatur beschrieben werden kann, muß sie mit sich selbst im thermischen Gleichgewicht sein. Daß das geschieht, kann man erreichen durch ein winziges Staubkörnchen, das Licht jeder Frequenz absorbiert und emittiert. Wir denken uns das Staubkörnchen so klein, daß sein Wärmeinhalt klein ist gegen den der Strahlung, so daß seine Energie und seine Entropie in die Bilanzen nicht aufgenommen zu werden brauchen. Schwarze Strahlung von 300 K ist unsichtbar, sie liegt im Infrarot-Bereich. Das Licht von der Sonne ist auch "schwarz". Es hat, wie die Sonnenoberfläche, eine Temperatur von etwa 6000 K. Abb. 5.35 zeigt die Spektren von schwarzer Strahlung verschiedener Temperaturen.

Wir werden zur Beschreibung des Lichts Verfahren benutzen, die wir auch auf materielle Gase angewendet haben. Wir müssen dabei zunächst von einigen Prozessen absehen, die einem beim Licht natürlich erscheinen: Wir werden zunächst keinen freien Lichtstrahl (etwa von der Sonne zur Erde) betrachten – dieser entspricht einem freien Gasstrahl ins Vakuum. Wir werden auch keine selektiv absorbierenden oder reflektierenden Wände betrachten. Wenn Licht eine bestimmte Wellenlänge hat, so haben die Lichtteilchen (Photonen) einen bestimmten Impuls. Ein Farbfilter, das Licht einer einzigen Wellenlänge durchläßt, läßt Lichtteilchen eines bestimmten Impulses durch. Dem entspricht beim materiellen Gas eine Vorrichtung, die Moleküle eines bestimmten Impulses durchläßt.

Ein Problem beim Umgang mit Licht besteht darin, daß die Messung einiger für seine Beschreibung wichtiger Größen schwierig ist: Der Druck ist normalerweise sehr gering und nur schwer meßbar. Die Temperatur ist schwer zu messen, da die Entropiedichte des Lichts normalerweise sehr klein ist. Außerdem ist es bei Licht im Gegensatz zum materiellen Gas nahezu unmöglich, im Labor einen Prozeß mit n = const durchzuführen.

5.6.2 Die Entropie des Lichts

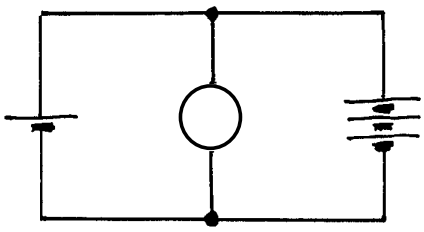
Daß Licht Entropie hat und daß ein Lichtstrom von einem Entropiestrom begleitet ist, erkennt man leicht an dem Experiment von Abb. 5.36. Erfahrungsgemäß kommen die beiden Körper A und B dadurch ins thermische Gleichgewicht, daß Strahlung vom Körper höherer Temperatur zum Körper niedrigerer Temperatur fließt. Da T_A abnimmt, nimmt auch die Entropie S_A von Körper A ab. Weil Entropie nicht vernichtet werden kann, und außer über die Strahlung keine Verbindung besteht, über die Entropie von Körper A abfließen könnte, muß die Entropie mit der Strahlung wegfließen.

5.6.3 Die Temperatur des Lichts

Licht, das von einem Körper emittiert wird, hat dieselbe Temperatur wie der Körper. So hat das Licht, das von der Oberfläche der Sonne kommt, die Temperatur der Oberfläche der Sonne, nämlich etwa 6000 K. Diese Aussage klingt allerdings sehr unplausibel: Wenn Sonnenlicht diese Temperatur hat, – müßte dann nicht alles, was der Sonnenstrahlung ausgesetzt ist, sofort verbrennen? Und wenn Sonnenlicht diese Temperatur hat, dann müßte man sie doch auch messen können, indem man ein Thermometer ins Sonnenlicht stellt.

Wir wollen das Problem der Messung der Temperatur des Lichts diskutieren. Um die Temperatur eines Körpers oder eines anderen Systems zu messen, muß das System in thermischem Kontakt mit

dem verwendeten Thermometer gebracht werden. Wenn man nun ein Thermometer in die Sonnenstrahlung hält, so ist das Thermometer außer mit dem Licht auch noch mit der Luft im thermischen Kontakt. Wessen Temperatur wird es also anzeigen?



Die Situation ist ähnlich wie die in Abb. 5.37 dargestellte, bei der versucht wird, die Spannung von zwei verschiedenen Batterien gleichzeitig mit einem einzigen Voltmeter zu messen. Was das Voltmeter anzeigt, ist nicht leicht vorauszusagen. Auf jeden Fall wird es einen Kompromiß zwischen den Leerlaufspannungen der beiden Batterien machen. Zu wessen Gunsten der Kompromiß ausgeht, hängt von den Innenwiderständen der Batterien ab.

Bei unserem Thermometer geht der Kompromiß klar zu Gunsten der Luft aus. Man kann sich nun dadurch zu helfen versuchen, daß man das Thermometer in einem durchsichtigen, evakuierten Behälter unterbringt, Abb. 5.38. Der Temperaturwert, den es nun anzeigt, ist aber immer noch weit entfernt von den erwarteten 6000 K. Das ist normal, denn wir haben noch etwas übersehen. Tatsächlich macht das Thermometer wieder einen Kompromiß: Außer mit dem Sonnenlicht, steht das Thermometer nämlich noch im thermischen Kontakt mit Strahlung aus der Umgebung, d. h. Strahlung, die Umgebungstemperatur hat. Und während die Sonnenstrahlung nur aus einem sehr kleinen Raumwinkelbereich auf das Thermometer fällt, kommt die 300 K-Strahlung aus einem sehr großen Bereich. Es ist also ganz normal, daß auch diesmal die Messung sehr zu Gunsten der Umgebungstemperatur ausgeht.

Wie kann man nun aber die Temperatur des Sonnenlichts messen? Man muß einfach dafür sorgen, daß auf das Thermometer Sonnenlicht nicht nur aus einem engen Raumwinkelbereich kommt, sondern aus allen Richtungen, und das erreicht man mit Hilfe von Linsen und Spiegeln, Abb. 5.39. Wenn, vom Thermometer aus, die Sonne in allen Richtungen zu sehen ist, so wird es auch die Temperatur der Sonne anzeigen (Unsere normalen Thermometer sind hierfür natürlich nicht mehr geeignet.)

5.6.4 Das chemische Potential des Lichts

Wir betrachten einen spiegelnden Behälter mit einem Staubkörnchen, der mit einer Strahlung gefüllt ist, deren chemisches Potential zunächst ungleich null ist. Da der Behälter ein festes Volumen hat und energetisch isoliert ist, bleibt von der Gibbsschen Fundamentalform:

$$0 = T\,dS + \mu\,dn$$

Wegen des Staubkörnchens kann sich nun die Menge n verändern. Eine solche Veränderung wird eintreten, wenn dabei die Entropie zunimmt, und zwar solange bis S nicht weiter zunimmt, bis also

$$dS = -\frac{\mu}{T}dn$$

null wird. Das ist dann der Fall, wenn $\mu = 0$ geworden ist (das chemische Potential hängt von n ab). Das so entstandene Licht mit $\mu = 0$ ist die schwarze Strahlung.

Für schwarze Strahlung ist $\mu = 0$.

Es gibt auch thermische Strahlung, also Licht einer einheitlichen Temperatur, mit $\mu \neq 0$. Man erhält sie, wenn man Licht ins

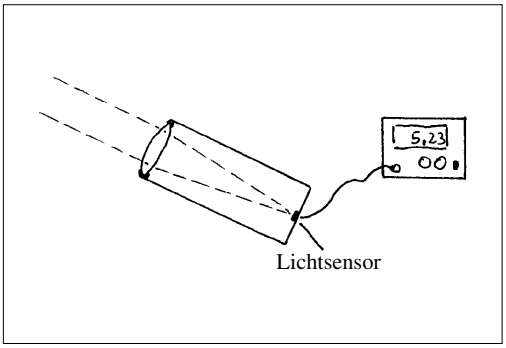


Abb. 5.40. Zur Messung der Strahldichte. Das Gerät mißt die Strahldichte am Ort der Eintrittsöffnung und für die Richtung der optischen Achse des Geräts.

Gleichgewicht mit einem anderen System setzt, dessen chemisches Potential ungleich null ist, z. B. dem angeregten Elektronensystem eines Halbleiters (Elektronen + Löcher). Thermische Strahlung mit $\mu \neq 0$ nennen wir nicht schwarze Strahlung.

5.6.5 Die Größe Strahldichte

Wir suchen eine Größe, mit der man ein Lichtfeld beschreiben kann. Wir sind es gewohnt, Felder zu beschreiben durch die Verteilung von physikalischen Größen im Raum, genauer: im Ortsraum. So beschreibt man etwa ein elektrisches Feld durch die räumliche Verteilung des elektrischen Potentials $\varphi(x, y, z)$, oder ein materielles Gas durch die räumliche Verteilung seiner Temperatur $T(x, y, z)$ und seines Drucks $p(x, y, z)$.

Bei einem Lichtfeld interessiert nun nicht nur die Lichtmenge an jedem Ort, sondern an jedem Ort auch noch die Verteilung des Lichts auf die verschiedenen Richtungen. Die Feldgröße, die wir zur Beschreibung des Lichts benutzen, die *Strahldichte*, ist also eine Funktion des Ortes und der Richtung. Wir nehmen als Maß für die Lichtmenge die Energie des Lichts und definieren die Strahldichte L_E über:

$$P = \int_A \int_\Omega L_E \, d\boldsymbol{\Omega} d\boldsymbol{A}$$

P ist die Energiestromstärke, $d\Omega$ das Raumwinkelelement und $d\boldsymbol{A}$ das Flächenelement. Die Strahldichte L_E ist also die Energiestromstärke pro Fläche und Raumwinkel oder die Energiestromdichte pro Raumwinkel.

Man kann sich von L_E leicht eine Anschauung bilden, indem man ein Meßverfahren für die Größe betrachtet, Abb. 5.40. Das Gerät mißt die Strahldichte am Ort der Linse, durch die das Licht in das Gerät eintritt. Es mißt die Strahldichte für das Licht derjenigen Richtung, in die die optische Achse des Geräts weist. Durch Drehen des Geräts an einem festen Ort erhält man die Strahldichte an diesem Ort als Funktion der Richtung. Durch Parallelverschieben erhält man die Strahldichte einer gegebenen Richtung für verschiedene Orte.

Bewegt man das Gerät parallel zu seiner optischen Achse, d. h. parallel zu einem Lichtstrahl, so ändert sich seine Anzeige nicht – falls das Licht in dem Raum weder gestreut noch absorbiert wird. Die Strahldichte ist also auf einem Lichtstrahl konstant. Der angezeigte Wert macht daher auch eine Ausssage über das Flächenelement, von dem der Lichtstrahl ausgeht. Man nennt L_E daher auch die "Flächenhelligkeit".

Wir betrachten nun einen mit Licht gefüllten Behälter und suchen den Zusammenhang zwischen L_E und der Energiedichte ρ_E. Wir führen zunächst die Größe ρ_E' ein, definiert durch

$$\rho_E = \int \rho_E'(\vartheta, \varphi) d\Omega \qquad (5.20)$$

$\rho_E'(\vartheta, \varphi) d\Omega$ ist also die Energiedichte der Strahlung, die in das Raumwinkelelement $d\Omega$ der Richtung (ϑ, φ) läuft.

Wir nehmen nun an, die Strahlung in unserem Behälter sei isotrop, d. h. ρ_E' unabhängig von ϑ und φ. Dann läßt sich (5.20) aufintegrieren:

$$\rho_E = 4\pi \rho_E'. \qquad (5.21)$$

Nun gilt für die Energiestromdichte j_E von elektromagnetischer Strahlung einer einzigen Richtung $j_E = c \cdot \rho_E$, also in unserem Fall $L_E\, d\Omega = c \cdot \rho_E' \cdot d\Omega$ oder
$L_E = c \cdot \rho_E' \cdot$

Daraus wird mit Gleichung (5.21)

$$\rho_E = \frac{4\pi}{c} L_E \tag{5.22}$$

Man kann als Maß für die Lichtmenge statt der Energie auch die Entropie nehmen. Man kann so eine Entropiestromdichte pro Raumwinkel L_S definieren, und man erhält für die Entropiedichte ρ_S in dem mit isotropem Licht gefüllten Behälter

$$\rho_S = \frac{4\pi}{c} L_S \tag{5.23}$$

Wir betrachten nun einen Behälter, in dem sich schwarze Strahlung befindet. Wir fragen danach, wieviel Energie durch eine Öffnung der Fläche A aus dem Behälter heraus in ein Raumwinkelelement $d\Omega$ der Richtung ϑ fließt, Abb. 5.41. Mit $d\Omega \cdot d\mathbf{A} = d\Omega\, d\mathrm{A} \cos\vartheta$ wird

$$P = \int_A \int_\Omega L_E\, d\boldsymbol{\Omega} d\boldsymbol{A} = \int_A \int_\Omega L_E \cos\vartheta\, d\Omega\, dA = A \int_\Omega L_E \cos\vartheta\, d\Omega$$

oder

$$dP(\vartheta) = A L_E \cos\vartheta\, d\Omega$$

Der Energiestrom $dP(\vartheta)$ in ein Raumwinkelelement $d\Omega$, das in der Richtung ϑ liegt, ist um den Faktor cos ϑ kleiner als der, der in ein gleich großes Raumwinkelelement senkrecht zur Fläche strömt. Diese Aussage ist unter dem Namen *Lambertsches Gesetz* bekannt.

Für die uns interessierende isotrope Strahlung kann L_E vor das Integral gezogen werden, und mit $d\Omega = \sin\vartheta\, d\vartheta\, d\varphi$ ($\varphi =$ Azimut) wird

$$P = A L_E \underbrace{\int_0^{\pi/2} \sin\vartheta \cos\vartheta\, d\vartheta}_{1/2} \underbrace{\int_0^{2\pi} d\varphi}_{2\pi} = A L_E \pi$$

Dividiert man diesen Ausdruck durch die Fläche A, so erhält man den Betrag der Energiestromdichte.

$$j_E = L_E \pi$$

Mit Gleichung (5.22) ergibt sich die Beziehung zwischen der Energiedichte ρ_E im Behälter und der Energiestromdichte j_E des durch eine Öffnung austretenden Lichts:

$$j_E = \frac{c}{4} \rho_E \tag{5.24}$$

Für die Entropiestromdichte erhält man auf analoge Art

$$j_S = \frac{c}{4} \rho_S \tag{5.25}$$

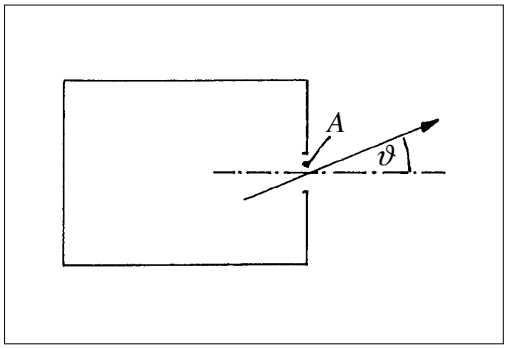


Abb. 5.41. Zum Lambertschen Gesetz

5.6.6 Das Stefan-Boltzmann-Gesetz

Die Energiestromstärke pro Fläche des von einem schwarzen Strahler emittierten Lichts hängt nur von der Temperatur des Strahlers ab. Es wurde experimentell gefunden

$$j_E = \sigma T^4 \quad \text{mit} \quad \sigma = 5{,}670 \cdot 10^{-8}\ \mathrm{Wm^{-2}K^{-4}} \tag{5.26}$$

Diese Beziehung heißt *Stefan-Boltzmann-Gesetz*, σ ist die Stefan-Boltzmann-Konstante.

Mit Gleichung (5.24) folgt

$$\rho_E = \frac{4\sigma}{c} T^4$$

Wir benutzen die Abkürzung

$$a = \frac{4\sigma}{c} = 7{,}566 \cdot 10^{-16}\ \mathrm{Jm^{-3}K^{-4}} \tag{5.27}$$

und erhalten

$$\rho_E = aT^4 \tag{5.28}$$

Daraus folgt

$$E = aVT^4 \tag{5.29}$$

Außerdem wird mit (5.22)

$$L_E = \frac{\sigma}{\pi} T^4$$

In Worten: Energiedichte, Strahldichte und Gesamtenergie in einem schwarzen Strahler gehen mit der 4. Potenz der Temperatur.

5.6.7 Druck und Entropie der schwarzen Strahlung als Funktion der Temperatur

Wir betrachten die schwarze Strahlung in einem Zylinder, dessen Wände schwarz sind und sich auf der Temperatur T befinden, Abb. 5.42. Wir wählen als unabhängige Variablen T und V. Wird der Kolben nach rechts verschoben, so emittiert die schwarze Wand stärker als sie absorbiert, und zwar gerade so, daß das neu gebildete Volumen mit Strahlung derselben Dichte gefüllt wird, wie sie die Strahlung vorher hatte.

Aus der Gibbsschen Fundamentalform für die schwarze Strahlung, d. h. für Strahlung mit $\mu = 0$

$$dE = T\,dS - p\,dV$$

wird

$$dS = \frac{1}{T} dE + \frac{p}{T} dV$$

Mit Gleichung (5.29) wird

$$dE(T, V) = 4aVT^3\,dT + aT^4\,dV$$

Durch Einsetzen in die vorangehende Gleichung ergibt sich

$$dS(T,V) = 4aVT^2 dT + aT^3 dV + \frac{p}{T} dV$$

$$= 4aVT^2 dT + \left(aT^3 + \frac{p}{T} \right) dV$$

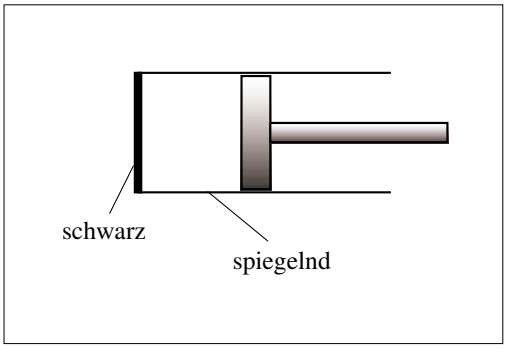


Abb. 5.42. Beim Herausziehen des Kolbens emittiert die schwarze Fläche Licht, so daß die Dichte der Strahlung im Zylinder gleich bleibt.

Vergleich mit

$$dS(T,V) = \frac{\partial S(T,V)}{\partial T} dT + \frac{\partial S(T,V)}{\partial V} dV$$

ergibt

$$\frac{\partial S(T,V)}{\partial T} = 4aVT^2 \quad \text{und} \quad \frac{\partial S(T,V)}{\partial V} = aT^3 + \frac{p}{T} \tag{5.30}$$

Partielle Ableitung der ersten Beziehung nach V und der zweiten nach T, und Gleichsetzen liefert:

$$4aT^2 = 3aT^2 + \frac{1}{T}\frac{dp}{dT} - \frac{p}{T^2}$$

und daraus wird:

$$aT^3 = \frac{dp}{dT} - \frac{p}{T}$$

Diese Differentialgleichung hat die Lösung

$$p = \frac{a}{3} T^4 \tag{5.31}$$

Also auch der Druck von schwarzer Strahlung geht mit der 4. Potenz der Temperatur. Mit Gleichung (5.28) wird auch

$$p = \frac{\rho_E}{3} \tag{5.32}$$

Wir schließen noch eine Plausibilitätsbetrachtung an, die dasselbe Ergebnis liefert.

Wir zerlegen die Strahlung in einem rechteckigen Behälter in 6 Anteile, die je auf eine der Wände zulaufen. Jedem Anteil entspricht eine Impulsstromdichte, die nach der Maxwelltheorie gleich der Energiedichte ist:

$j_{pi} = \rho_{Ei}$

Mit $\rho_{Ei} = \rho_E/6$ wird

$j_{pi} = \rho_E/6$.

Der in die reflektierende Wand fließende Impulsstrom ist doppelt so groß wie der der einfallenden Strahlung, also

$p = 2\, j_{pi} = \rho_E/3$,

also derselbe Ausdruck wie (5.32).

Wir suchen nun noch die Entropiedichte

$$\rho_S(T) = \frac{\partial S(T,V)}{\partial V}$$

der schwarzen Strahlung. Mit (5.30) und (5.31) wird

$$\rho_S(T) = \frac{4}{3} aT^3 \tag{5.33}$$

Daraus folgt die Gesamtentropie

$$S = \frac{4}{3} aVT^3$$

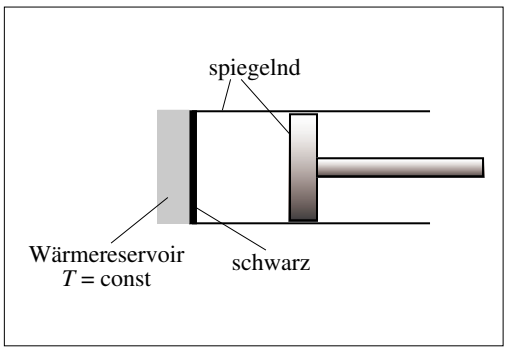


Abb. 5.43. Zur isothermen Expansion des Lichts

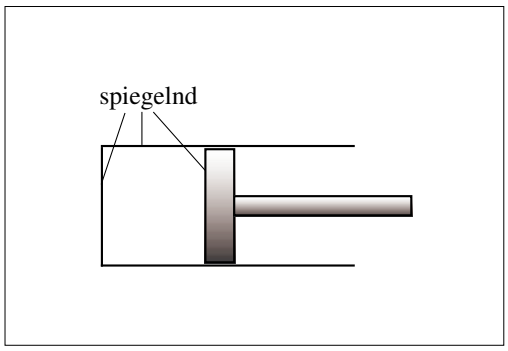


Abb. 5.44. Zur isentropen Expansion des Lichts

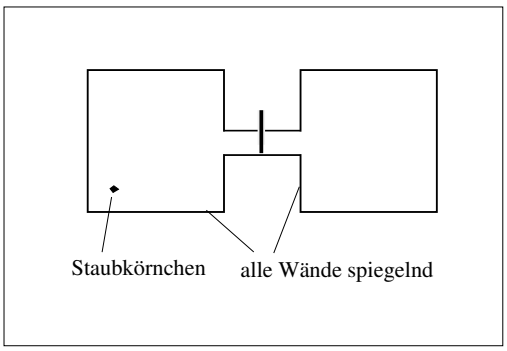


Abb. 5.45. Zur isoenergetischen Expansion des Lichts

Die Temperaturabhängigkeit der Entropie ist also dieselbe wie die des Phononengases im Festkörper, Abschnitt 5.2.2.

Mit Gleichung (5.23) folgt noch

$$L_S = \frac{c}{3\pi} a T^3$$

Schließlich können wir noch den Zusammenhang zwischen Energie und Entropie angeben:

$$E(S,V) = 0{,}681 \cdot \sqrt[3]{\frac{S^4}{aV}}$$

5.6.8 Isotherme, isentrope und isoenergetische Expansion des Lichts

Isotherme Expansion, Abb. 5.43

Der Kolben wird bewegt. Das Wärmereservoir sorgt für T = const. Mit den Ergebnissen des vorigen Abschnitts wird:

$E \propto V$
$S \propto V$
ρ_E = const
ρ_S = const
p = const

Isentrope Expansion, Abb. 5.44

Die spiegelnden Wände sorgen für S = const. Bei der Expansion bleibt das Licht thermisch. Mit den Ergebnissen des vorigen Abschnitts folgt:

$V \cdot T^3$ = const
$p \cdot V^{4/3}$ = const
E/T = const

Isoenergetische Expansion, Abb. 5.45

Dies ist das Analogon zum Gay-Lussac-Versuch. Zuerst befindet sich nur im linken Behälter Licht. Dann wird die Verbindung nach rechts hergestellt. Mit den Ergebnissen des vorigen Abschnitts wird:

$V \cdot T^4$ = const
$S \cdot T$ = const
$p \cdot V$ = const

Bei dieser Entspannung nimmt nach der ersten Beziehung T ab. Mit der zweiten folgt dann, daß S zunimmt, wie es wegen des 2. Hauptsatzes auch sein muß.

5.6.9 Die kosmische Hintergrundstrahlung

Die beiden letzten der im vorigen Abschnitt beschriebenen Prozesse sind im Labor nicht zu realisieren, da auch die besten Spiegel noch so stark absorbieren, daß das Licht immer im thermischen Gleichgewicht mit der Zylinderwand ist. Dagegen ist die isentrope Expansion in der Natur realisiert: Das Universum expandiert, und dabei kühlt sich das Licht, das den Kosmos erfüllt und 800 000 Jahre nach dem Urknall eine Temperatur von 3000 K hatte, immer weiter ab. Seine Temperatur beträgt heute 2,7 K. Es wird als kosmische Hintergrundstrahlung bezeichnet.

5.6.10 Das Gas-Kondensat-Analogon

Die Tatsache, daß bei der isothermen Expansion oder Kompression des Lichts, Abb. 5.43, die Werte aller intensiven Variablen konstant bleiben und die Werte der mengenartigen Größen proportional zum Volumen sind, kennen wir vom materiellen Gas her: Ein materielles Gas verhält sich genauso, wenn es im Gleichgewicht mit seinem Kondensat steht. Die schwarzen Wände im Lichtexperiment entsprechen dem Kondensat. Beim Vergrößern des Volumens kommt aus den Wänden neues Licht heraus, beim Verkleinern verschwindet es darin. Das Licht reagiert mit der Wand, genauer: mit dem Elektronen- und Phononensystem der Wand, und die chemischen Potentiale von Licht und Wand sind immer gleich (und gleich Null). Gleichung (5.31) entspricht in diesem Bild der Dampfdruckkurve.

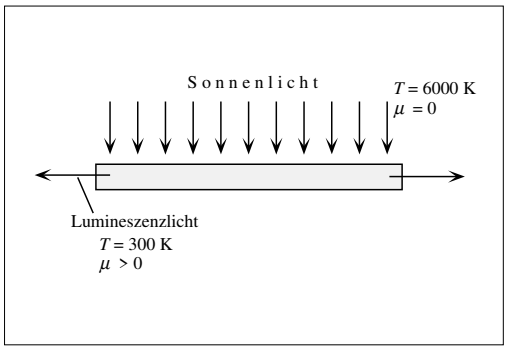


Abb. 5.46. In dem lumineszierenden Körper nimmt die Temperatur des Lichts ab und das chemische Potential zu.

5.6.11 Licht, dessen chemisches Potential ungleich null ist

Um thermische Strahlung mit $\mu \neq 0$ zu erzeugen, bringt man Licht ins chemische Gleichgewicht mit Reaktionspartnern, deren chemisches Potential ungleich null ist. Es eignet sich z. B. die Reaktion

$$e + h \leftrightarrow \gamma$$

e und h sind Elektronen bzw. Defektelektronen (Löcher) in einem Halbleiter, γ steht für Licht. Im Gleichgewicht ist

$$\mu_e + \mu_h = \mu_\gamma$$

Die Werte von μ_e und μ_h sind aus der Festkörperphysik bekannt. Will man einen Lichtstrahl mit $\mu \neq 0$ erzeugen, so muß man von dem einen Reaktionspartner, nämlich von γ, ständig etwas wegnehmen. Damit die Konzentration der Elektronen und Löcher erhalten bleibt, muß man daher ständig neue erzeugen. Das geht z. B. durch "Pumpen" mit einer anderen Lichtquelle, etwa mit Sonnenlicht. Der ganze Vorgang läuft ab in einem lumineszierenden Festkörper, Abb. 5.46. Das einfallende Licht hat eine hohe Temperatur, aber $\mu = 0$. Das abgegebene Licht hat die Temperatur des Festkörpers, also $T \approx 300$ K, aber sein chemisches Potential ist größer als null. Der Festkörper lädt also Energie um – vom Träger Entropie auf den Träger Menge.

Statt mit Licht kann man auch elektrisch "pumpen". Das geschieht in einer Lumineszenzdiode. Auch dieses Licht hat also $T \approx 300$ K und $\mu > 0$.

5.6.12 Energietransport mit thermischer Strahlung

Zwei schwarze Strahler mit verschiedenen Temperaturen T_1 und T_2 befinden sich in einem spiegelnden Kasten, so daß die Strahlung, die der eine emittiert, entweder auf den emittierenden Körper zurückfällt, oder vom anderen Körper absorbiert wird, Abb. 5.47.

Der resultierende Energiestrom zwischen den Körpern ist die Summe aus einem vom rechten zum linken fließenden und aus einem vom linken zum rechten fließenden. Das Analoge gilt für den Entropiestrom. Sind die Temperaturen T_1 und T_2 nicht sehr unterschiedlich, ist also $\Delta T = T_2 - T_1 << T_2 = T$, so erhält man mit (5.26) und (5.27)

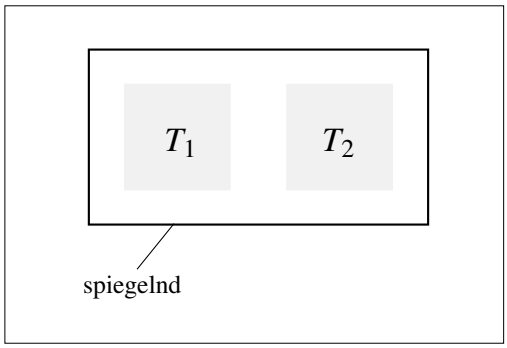


Abb. 5.47. Die Strahlung, die der eine Körper emittiert, wird entweder von ihm selbst oder vom anderen Körper absorbiert.

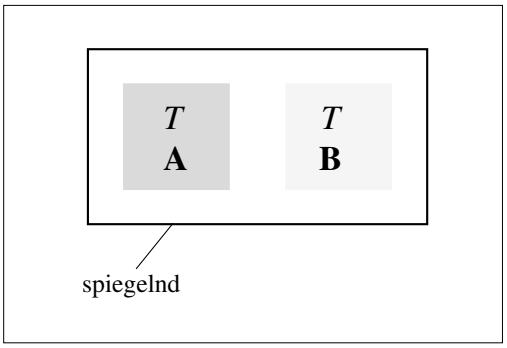


Abb. 5.48. Körper A ist schwarz, er absorbiert alle Strahlung, Körper B nicht.

$$j_E = j_{E2} - j_{E1} = \frac{c}{4} a(T_2^4 - T_1^4) \approx caT^3 \Delta T$$

und mit (5.25) und (5.33)

$$j_S = j_{S2} - j_{S1} = \frac{c}{3} a(T_2^3 - T_1^3) \approx caT^2 \Delta T$$

Für den resultierenden Strom gilt also der Zusammenhang

$$j_E = T \cdot j_S$$

5.6.13 Das Kirchhoffsche Strahlungsgesetz

Man nennt

$$\alpha = \frac{\text{absorbierter Energiestrom}}{\text{einfallender Energiestrom}}$$

den Absorptionsgrad eines Körpers. Zwei Körper A und B gleicher Temperatur stehen sich gegenüber in einem evakuierten Behälter mit spiegelnden Wänden, Abb. 5.48. Körper A sei "schwarz", er absorbiert alle Strahlung, d. h. $\alpha_A = 1$. Körper B sei nicht schwarz, er absorbiert nur einen Teil des ankommenden Lichts und wirft den Rest zurück. Wir nennen j_{EA} und j_{EB} die Stromdichte der Energie, die aus A bzw. B herausfließt. Damit gilt für den Energiestrom im Zwischenraum

- von links nach rechts: $j_{E\rightarrow} = j_{EA}$
- von rechts nach links: $j_{E\leftarrow} = j_{EB} + (1 - \alpha_B) j_{EA}$

Nun darf netto keine Energie zwischen A und B fließen, denn das würde bedeuten, daß die Entropie der ganzen Anordnung abnimmt. Also ist

$$j_{E\rightarrow} = j_{E\leftarrow}$$

und damit

$$j_{EB} = \alpha_B \cdot j_{EA}$$

Wir nennen nun $j_{EA} = j_{E,\text{schwarz}}$, lassen den Index B weg, und erhalten

$$\frac{j_E}{\alpha} = j_{E,\text{schwarz}}$$

Der Quotient aus der Energiestromdichte der emittierten Strahlung und dem Absorptionsgrad ist für alle Körper derselbe. Er hängt nur von der Temperatur ab. Man kann vor jeden der beiden Körper noch ein Farbfilter stellen, das Strahlung einer einzigen Frequenz ν durchläßt, und den Rest zurückwirft. Dieselbe Überlegung wie oben zeigt dann, daß die gerade hergeleitete Beziehung für jede Frequenz einzeln gilt:

$$\frac{dj_E / d\nu}{\alpha} = dj_{E,\text{schwarz}} / d\nu$$

oder

$$\frac{dj_E / d\nu}{\alpha} = f(T, \nu)$$

Dies ist das Kirchhoffsche Gesetz.

6. Thermische Maschinen

6.1 Überblick

Wir befassen uns mit Geräten und Maschinen, in denen Entropie S von einer hohen Temperatur T_2 auf eine niedrige Temperatur T_1 gebracht und dafür das Potential ξ einer anderen extensiven Größe erhöht wird, und mit Maschinen, in denen das Umgekehrte passiert: das Potential einer Größe X nimmt ab, und dadurch wird Entropie von niedrigem auf hohes thermisches Potential T gehoben. Solche Maschinen können schematisch dargestellt werden wie es die Abbildungen 6.1a und 6.1b zeigen. Die nach unten wegfließende Entropie ist die unbeabsichtigt erzeugte Entropie. Ist der Träger der herausfließenden Energie der Drehimpuls, so spricht man von *Wärmekraftmaschinen* oder *Wärmemotoren*. Bei der Solarzelle, beim Thermoelement und beim MHD-Generator ist der Träger der herausfließenden Energie die elektrische Ladung.

Der Name einer Maschine umfaßt oft mehr als den der Abbildung 6.1 entsprechenden Teil. So meint man mit der Wärmekraftmaschine Ottomotor bekanntlich eine Maschine, in die die Energie mit Benzin + O_2 hineinfließt, Abb. 6.2. Die Entropie wird erst innerhalb des Motors erzeugt, und das Schema von Abbildung 6.1a repräsentiert nur einen Teil des Motors. Maschinen vom Typ der Abbildung 6.1b heißen *Wärmepumpen*. Wärmepumpen werden zum Heizen und zum Kühlen benutzt. Bei einem speziellen Typ der Wärmepumpe ist der Energieträger auf beiden Seiten die Entropie: beim Absorberkühlschrank, Abb. 6.3. Seine Funktion entspricht der des elektrischen Trenntransformators.

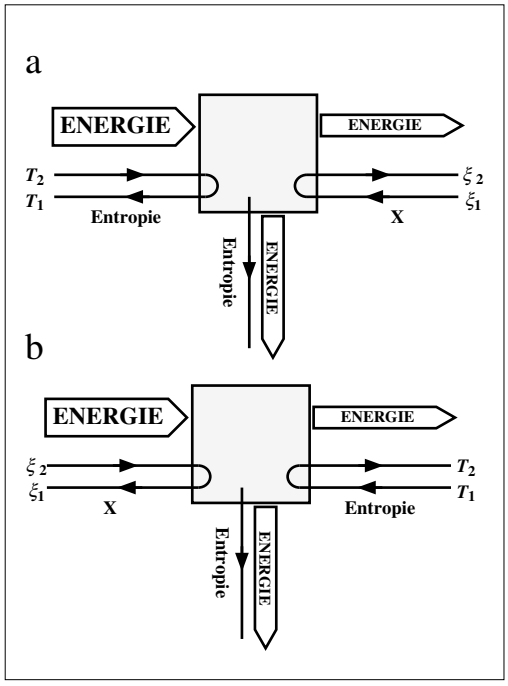


Abb. 6.1. (a) Flußbild eines Wärmemotors; (b) Flußbild einer Wärmepumpe

6.2 Warum man Wärmekraftmaschinen benutzt

In Fahrzeugen braucht man drehimpulsgetragene Energie. Für die Verteilung auf viele kleine Verbraucher eignet sich vor allem elektrizitätsgetragene Energie. Von den natürlichen Quellen bekommen wir die Energie aber mit anderen Energieträgern.

Unsere Energiequellen sind zweierlei Natur.

1) Die unerschöpflichen Quellen: Man zapft einen natürlichen Energiestrom an. Man tut das in Wasser-, Wind- und Solarkraftwerken.

2) Die erschöpflichen Quellen: Auf der Erde hat sich in Prozessen, die Milliarden von Jahren gedauert haben, Energie angesammelt. Diese Lager werden zur Zeit geleert, und zwar, auf einer historischen Zeitskala betrachtet, sehr schnell. Sie stellen zur Zeit, aber natürlich nicht mehr lange, die wichtigste Energiequelle des Menschen dar.

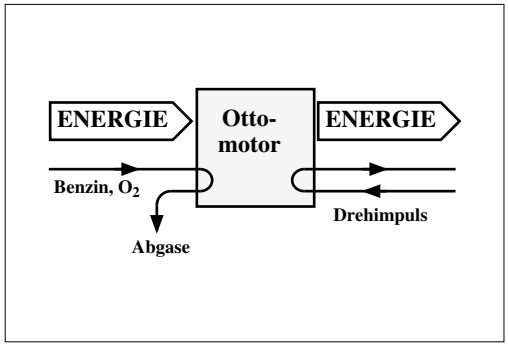


Abb. 6.2. Flußbild des Ottomotors

Man geht nun mit der Energie nicht nur insofern verschwenderisch um, als man die natürlichen Energiespeicher rücksichtslos entleert, sondern auch als man die Energie mit einem sehr schlechten Wirkungsgrad von den Energieträgern, mit dem sie in der Natur anfällt, auf die den Menschen genehmen Energieträger Drehimpuls und Elektrizität umlädt.

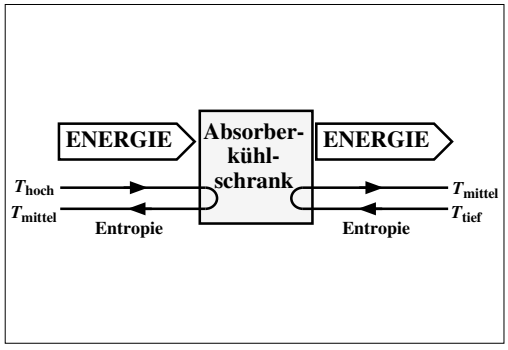
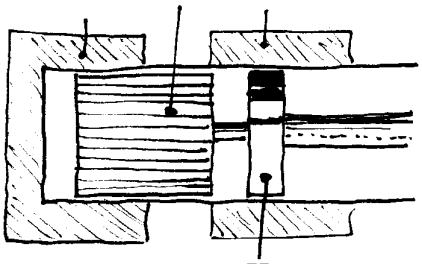


Abb. 6.3. Flußbild des Absorberkühlschranks

Wir hatten in Abschnitt 2.7 gesehen, daß die Ursache aller Energieverluste Entropieerzeugung ist. Nun ist bei praktisch allen technischen Verfahren der Ausbeutung der natürlichen Energiereservoire Entropieerzeugung der erste Schritt. Denn um sich Energie mit dem Träger Drehimpuls oder Elektrizität zu beschaffen, benutzt man Wärmemotoren – also Maschinen, die an ihrem Eingang Entropie auf hoher Temperatur brauchen. Diese Entropie ge-



winnt man nun vollständig durch Erzeugung. Dies ist einer der Gründe für den schlechten Wirkungsgrad der Energiewirtschaft. Wir hatten gesehen, daß allein dadurch in den Wirkungsgrad ein Faktor

$$\eta = \frac{T_2 - T_1}{T_2}$$

eingeht. Hier ist T_1 günstigstenfalls die Umgebungstemperatur, also etwa 300 K, und T_2 die höchste Temperatur, die man technisch beherrscht, d. h. etwa 800 K. Folglich entsteht allein wegen der Entropieerzeugung ein Faktor

$$\eta = \frac{800\ \mathrm{K} - 300\mathrm{K}}{800\ \mathrm{K}} \approx 0,63$$

Praktisch liegen die Wirkungsgrade von Wärmemotoren noch erheblich niedriger: zwischen 0,3 und 0,4.

6.3 Maschinen mit äußerer Verbrennung

6.3.1 Zyklisch arbeitende Maschinen – der Stirlingprozeß

Abb. 6.4 zeigt das *p*-*V*- und das *T*-*S*-Diagramm des idealisierten Stirlingprozesses. Der Prozeß wird annähernd realisiert im Stirling- oder Heißluftmotor, Abb. 6.5. In einem mit Luft gefüllten Zylinder läuft ein Kolben (K) hin und her. Der Zylinder wird links erhitzt und rechts gekühlt. Außerdem läuft neben dem Kolben noch der "Verdränger" (V) hin und her, und zwar phasenverschoben gegen den Kolben. Der Verdränger ist luftdurchlässig, hat aber eine große Wärmekapazität und eine große Oberfläche, sodaß er mit der durchströmenden Luft Entropie austauscht.

Abb. 6.6 zeigt die den vier Zuständen A bis D entsprechenden Stellungen von Kolben und Verdränger. Derselbe Prozeß rückwärts ablaufend wird in Luftverflüssigungsmaschinen angewendet. Dabei ist Wasserstoff oder Helium das Arbeitsmedium.

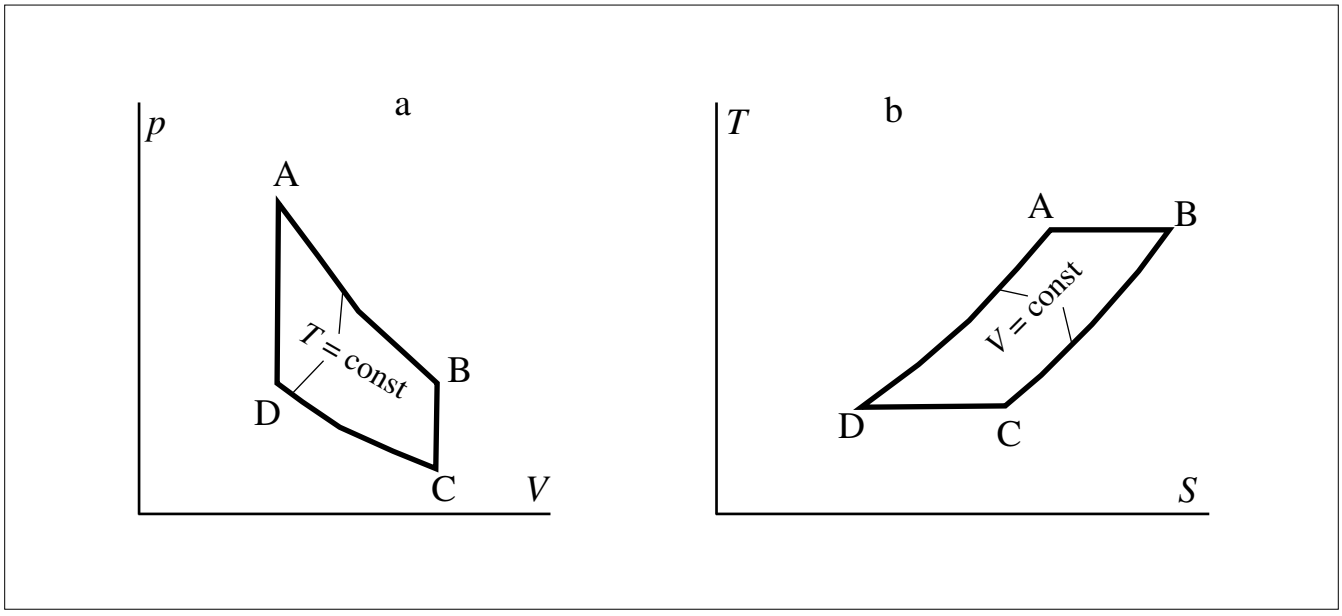


Abb. 6.4. Stirling-Prozeß (a) im *p*-*V*- und (b) im *T*-*S*-Diagramm

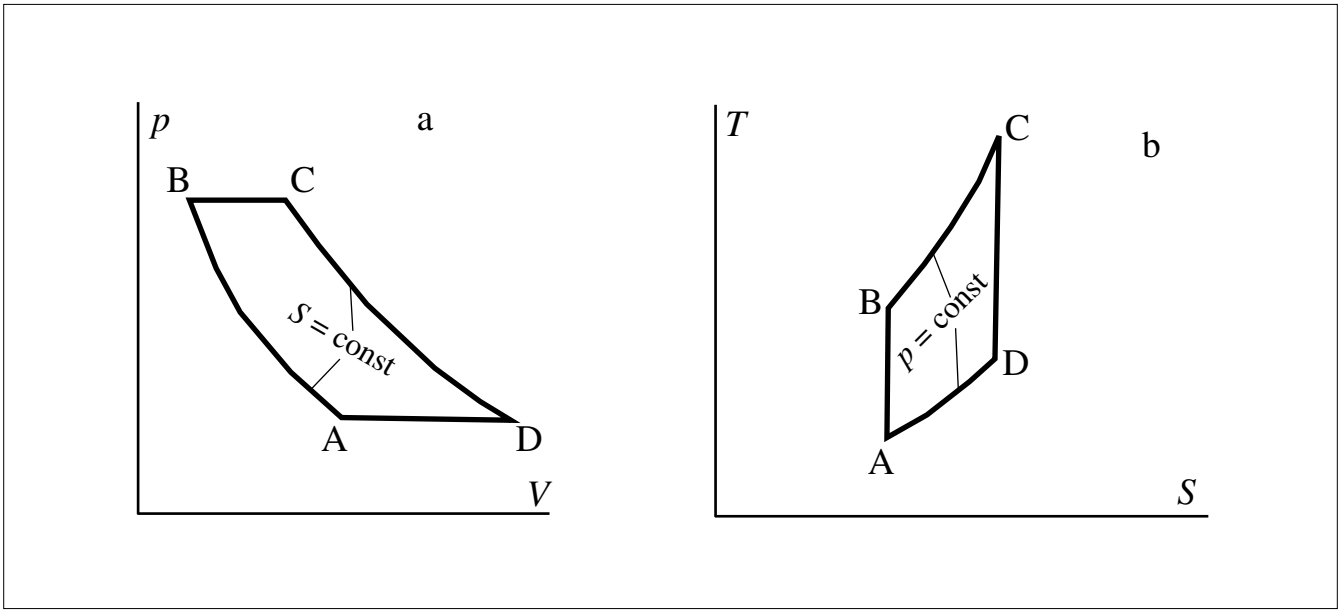
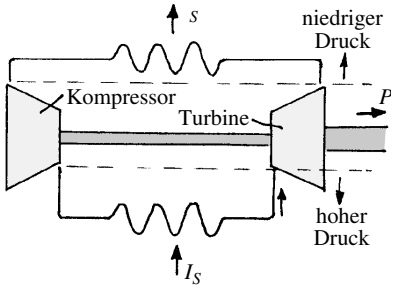


Abb. 6.7. Joule-Prozeß (a) im *p*-*V*- und (b) im *T*-*S*-Diagramm

6.3.2 Strömungsmaschinen

Bei einer Strömungsmaschine fließt das Arbeitsmedium in einem Stromkreis. Die Strömung ist stationär. Für eine kleine Portion des Arbeitsstoffs, die man auf ihrem Weg durch den Stromkreis verfolgt, kann man, wie bei den zyklisch arbeitenden Maschinen, im *p*-*V*- und im *T*-*S*-Diagramm eine geschlossene Kurve angeben.



Der Joule-Prozeß, Abb. 6.7

AB Das Arbeitsgas wird isentrop komprimiert.

BC Bei hohem, konstantem Druck wird dem Gas Entropie zugeführt.

CD Das Gas expandiert isentrop.

DA Das Gas gibt die Entropie bei niedrigem, konstantem Druck wieder ab.

Realisiert wird der Joule-Prozeß in einer Gasturbinenanlage, Abb. 6.8. Der Kompressor wird von der Turbine angetrieben. Ein Teil der Energie fließt also innerhalb der Maschine "im Kreis herum".

Auch die selbstumlaufende Zentralheizung, Abb. 6.9, stellt eine Realisierung des Joule-Prozesses dar. Den Druckunterschied zwischen Entropieeingang und Entropieausgang besorgt hier das Gravitationsfeld. Eine geschlossene Konvektionsströmung in einem geheizten Zimmer ist auch ein Joule-Prozeß.

Eine etwas kompliziertere Variante des Joule-Prozesses ist der Ericson-Prozeß. Bei ihm sind Kompression und Expansion in Teilschritte zerlegt, zwischen denen dem Gas Entropie entnommen bzw. zugeführt wird, sodaß die Kompression und die Expansion annähernd isotherm sind. Angewendet wurde dieser Prozeß in der Heliumturbinenanlage von Hochtemperaturreaktoren.

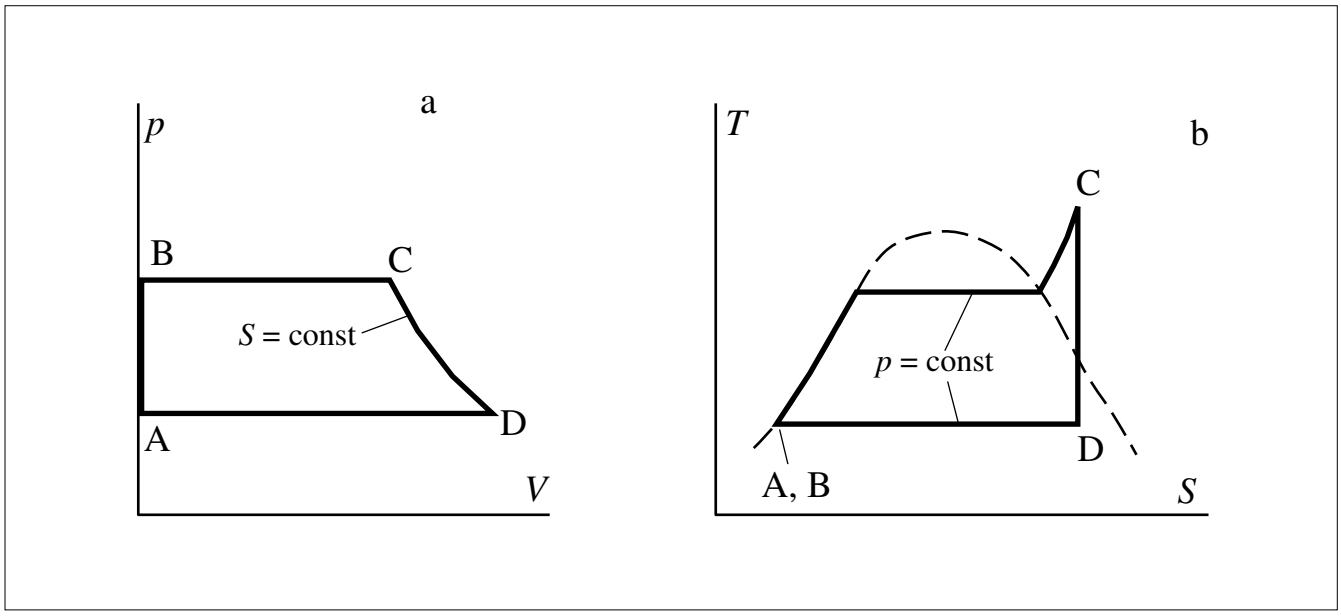
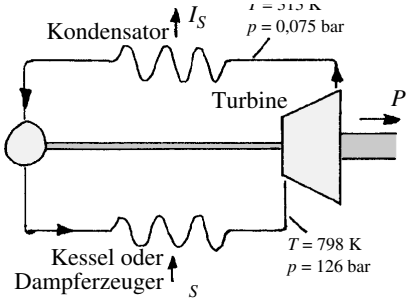


Abb. 6.10. Clausius-Rankine-Prozeß (a) im *p*-*V*- und (b) im *T*-*S*-Diagramm



Der Clausius-Rankine-Prozeß

Der Clausius-Rankine-Prozeß ist der Prozeß, der in Dampfmaschinen abläuft. Er ist dem Joule-Prozeß sehr ähnlich. Er unterscheidet sich dadurch vom Joule-Prozeß, daß der Arbeitsstoff (meist Wasser) während des Kreisprozesses Phasenübergänge ausführt, Abb. 6.10.

AB Der Druck des Arbeitsstoffes wird isentrop erhöht (in der Speisewasserpumpe).

BC Bei hohem, konstantem Druck wird Entropie zugeführt (im Dampfkessel, Dampferzeuger oder Reaktordruckbehälter).

CD Der Arbeitsstoff expandiert isentrop (in der Turbine).

DA Bei niedrigem, konstantem Druck wird Entropie abgegeben (im Kondensator)

Ein Vorteil dieses Prozesses besteht darin, daß man statt des Kompressors nur eine Speisewasserpumpe braucht. Dadurch ist der in der Maschine im Kreis herumfließende Energiestrom viel geringer als beim Joule-Prozeß.

In Abb. 6.11 sind Druck- und Temperaturwerte einer Kraftwerksanlage eingetragen.

Die meisten Dampflokomotiven hatten keinen Kondensator. Der Dampf am Ausgang der Maschine mußte daher einen Druck $p > 1$ bar haben und entsprechend eine Temperatur $\vartheta > 100$ °C. Das Temperaturgefälle zwischen 100 °C und Umgebungstemperatur wurde also nicht genutzt.

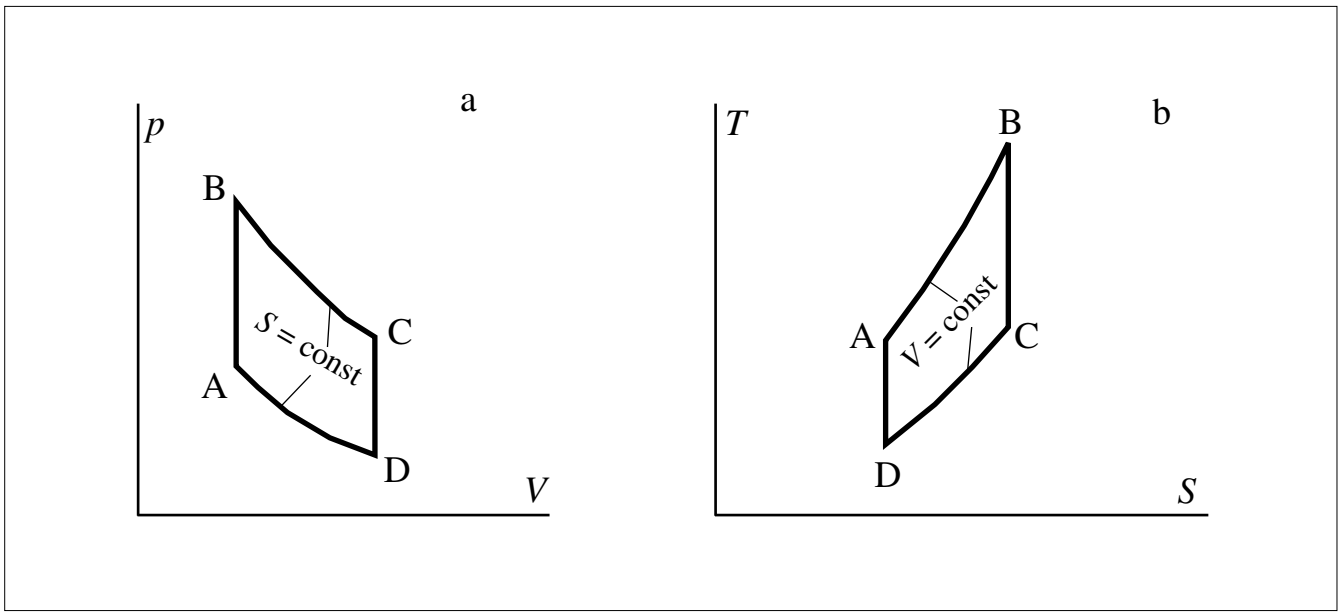


Abb. 6.12. Idealisierter Prozeß des Ottomotors (a) im *p*-*V*- und (b) im *T*-*S*-Diagramm

6.4 Maschinen mit innerer Verbrennung

6.4.1 Zyklisch arbeitende Maschinen – der Ottomotor

Abb. 6.12 zeigt das *p*-*V*- und das *T*-*S*-Diagramm des idealisierten Ottomotors. Die Entropiezunahme beim Prozeßschritt AB kommt zustande durch Entropieerzeugung im Zylinder: durch Verbrennung von Benzin. Das geschieht im oberen Totpunkt, und zwar so schnell, daß sich das Volumen während des Verbrennungsvorgangs praktisch nicht ändert. BC ist der "Arbeitstakt". Das heiße Gas (N_2, H_2O und CO_2) entspannt sich. Der Prozeßschritt CD besteht in Wirklichkeit nicht in der Abkühlung des Gases bei festem Volumen. Das Gas wird vielmehr in einem weiteren Kolbenhub durch frisches, kaltes Gas ersetzt. Im Prozeßschritt DA wird das Frischgas isentrop komprimiert.

6.4.2 Strömungsmaschinen – die Gasturbine

Der Prozeß ist im wesentlichen derselbe wie der Joule-Prozeß, Abb. 6.13. Der Arbeitsstoff ist Luft – deren Sauerstoff sich allerdings mit dem Brennstoff zu anderen Gasen (H_2O und CO_2) verbindet. Der Kompressor verdichtet Luft aus der Umgebung. Die Entropiezufuhr geschieht in den Brennkammern durch Verbrennen des Brennstoffs. Die heißen Gase entspannen sich in der Turbine. Beim Strahltriebwerk ist die Turbine so ausgelegt, daß sie nur den Kompressor antreibt. Das die Turbine verlassende Gas hat dann relativ zum Triebwerk eine hohe Geschwindigkeit. Das heißt, es fließt ein Impulsstrom vom ausströmenden Gas in das Triebwerk – und von dort in das Flugzeug.

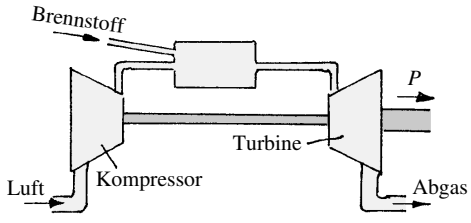


Abb. 6.13. Gasturbine

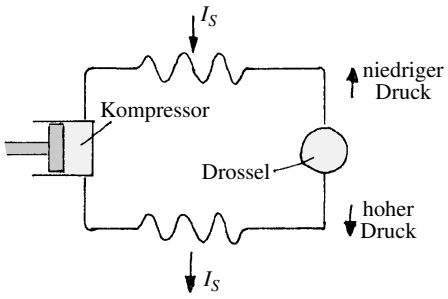


Abb. 6.14. Im Kühlschrank läuft im Wesentlichen ein umgekehrter Clausius-Rankine-Prozeß ab.

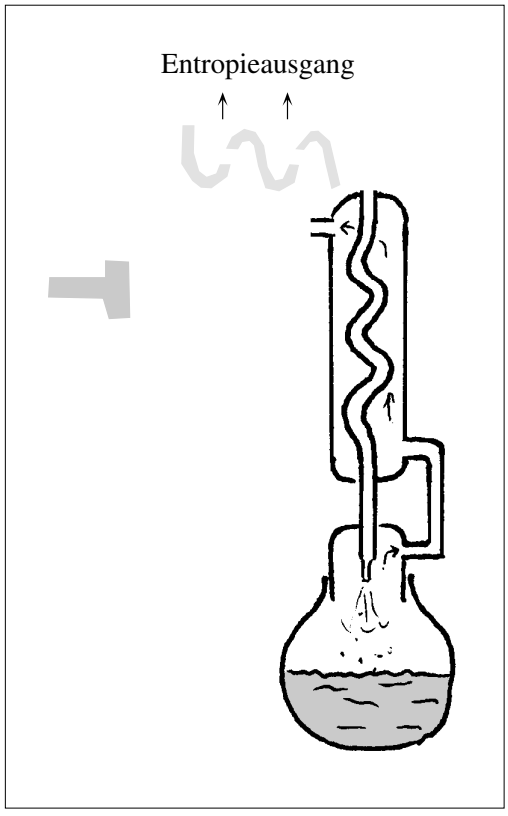


Abb. 6.15. Das Linde-Hampson-Verfahren

6.5 Kältemaschinen

Jede reversibel arbeitende Wärmekraftmaschine kann man als Kältemaschine laufen lassen. Die Maschinen mit innerer Verbrennung, für deren Funktionsweise die Irreversibilität fundamental ist, sind hierfür nicht geeignet.

6.5.1 Umgekehrter Stirling- und Clausius-Rankine-Prozeß

Daß der Stirlingmotor als Kältemaschine arbeiten kann, wurde schon erwähnt. Am weitesten verbreitet ist aber der umgekehrte Clausius-Rankine-Prozeß: Er wird in den meisten Kühlschränken und Gefriertruhen verwendet, Abb. 6.14. Statt in einer Expansionsmaschine entspannt man den flüssigen Arbeitsstoff in einer Drossel ($E + pV = \text{const}$). Damit hat die Kühlmaschine zwar einen schlechten Wirkungsgrad, aber sie ist dafür weniger kompliziert.

6.5.2 Das Linde-Hampson-Verfahren

Es wird zur Verflüssigung von Gasen verwendet, Abb. 6.15. Das Gas wird auf 100 bis 200 bar komprimiert, und in einer Drossel entspannt. Dabei kühlt es sich aufgrund des Joule-Thomson-Effekts ab. Mit diesem abgekühlten Gas wird das nachströmende Gas vorgekühlt. Dadurch wird die Temperatur des entspannten Gases immer niedriger, bis schließlich ein Teil davon flüssig wird. Gase, deren Inversionstemperatur unter Normaltemperatur liegen, wie H_2 oder He, müssen zunächst mit einem anderen Verfahren unter die Inversionstemperatur gebracht werden.

7. Entropie und Wahrscheinlichkeit

7.1 Die Datenmenge

Wir wollen Nachrichten mit Hilfe von Karten übertragen, Abb. 7.1. Auf jeder Karte kann eins von z zwischen Sender und Empfänger vereinbarten Zeichen stehen, z. B. einer der Buchstaben des Alphabets. Wir suchen ein Maß für die Menge an Daten, die mit einer Karte übertragen wird. Der Einfachheit halber betrachten wir zunächst den Fall, daß es nur zwei Zeichen gibt, z. B. ein Kreuz und einen Kreis. Der Zeichenvorrat ist also $z = 2$. Mit einer Karte kann man dann eine von zwei möglichen Nachrichten übertragen, man kann zwischen zwei Nachrichten auswählen. Mit zwei (in geordneter Reihenfolge abgesendeten) Karten kann man zwischen $2 \cdot 2 = 4$ Nachrichten auswählen, und mit n Karten zwischen 2^n Nachrichten.

Man könnte die Zahl $N = 2^n$ als Maß für die mit n Karten übertragene Datenmenge benutzen. Das so definierte Maß hätte aber den Nachteil, nicht mengenartig zu sein. Das sieht man so:

Wir schicken zunächst 3 Karten ab. Für 3 Karten ist
$N_a = 2^3 = 8$.

Wir schicken danach noch 2 weitere Karten ab. Für zwei Karten allein ist
$N_b = 2^2 = 4$.

Für alle 5 Karten zusammen ist aber
$N_c = 2^5 = 32$.

Es ist also

$N_c \neq N_a + N_b$.

Ein besseres Maß für die Menge an Daten ist daher der Logarithmus der Zahl N der möglichen Nachrichten. Wir definieren also provisorisch die Datenmenge H:

$H = f \cdot \ln N$

mit N = Zahl der möglichen Nachrichten.

Mit der Konstante f wird die Maßeinheit von H festgelegt. Für $N = 2$, also für den Fall, daß zwischen zwei Möglichkeiten entschieden wird, soll $H = 1$ bit sein, also

$$1 \text{ bit} = f \cdot \ln 2 \quad \Rightarrow \quad f = \frac{1 \text{ bit}}{\ln 2}$$

Mit n Karten wird dann eine Datenmenge von

$$H = \frac{1 \text{ bit}}{\ln 2} \ln 2^n = n \text{ bit}$$

übertragen.

Mit $\ln x / \ln 2 = \text{ld } x$ kann man auch schreiben

$H = \text{ld } N$ bit

Ist der Zeichenvorrat z groß, so ist auch die Datenmenge pro Karte, und damit pro Zeichen groß.

Mit $z = 32$ ist für eine Karte $N = 32$, also $H = \text{ld } 32$ bit $= 5$ bit.

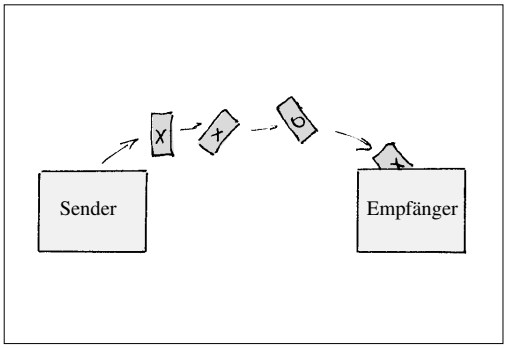


Abb. 7.1. Vom Sender zum Empfänger fließt ein Datenstrom.

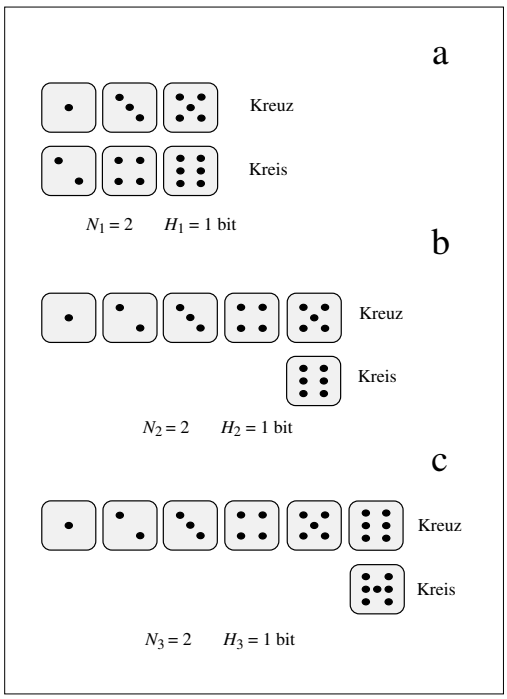


Abb. 7.2. Obwohl in jedem Fall zwei Zeichen verwendet werden, ist die Datenmenge bei den drei Übertagungen (a), (b) und (c) nicht gleich.

Nimmt man an, daß es 2000 chinesische Schriftzeichen gibt, so ist die mit einem Zeichen übertragene Datenmenge

$H = \mathrm{ld}\ 2000\ \mathrm{bit} \approx 11\ \mathrm{bit}.$

Wir überzeugen uns nun davon, daß der Ausdruck $f \cdot \ln N$ immer noch kein gutes Datenmengenmaß ist. Wir betrachten drei Beispiele, in denen von zwei möglichen Nachrichten eine ausgewählt wird. Es wird also ein Zeichenvorrat von $Z = 2$ gebraucht, und da jedesmal nur ein Zeichen übertragen wird, wäre $H = 1$ bit, Abb. 7.2.

(a) Der Absender würfelt und teilt dem Empfänger mit, ob er eine gerade oder eine ungerade Zahl gewürfelt hat.

(b) Der Absender würfelt und teilt dem Empfänger mit, ob er eine Sechs gewürfelt hat.

(c) Der Absender würfelt und teilt dem Empfänger mit, ob er eine Sieben gewürfelt hat.

Die Formel $f \cdot \ln N$ liefert jedesmal dasselbe Ergebnis, nämlich 1 bit. Von einem vernünftigen Datenmengenmaß würde man aber erwarten, daß

$H_3 < H_2 < H_1$

ist, ja, daß sogar $H_3 = 0$ ist, denn wenn der Empfänger die Nachricht schon vor der Übertragung weiß (in unserem Fall, daß keine Sieben gewürfelt wurde), so sollte die Datenmenge, die er mit der Nachricht bekommt, null sein.

Ein Maß, das dieser Forderung gerecht wird, wurde von Claude Shannon eingeführt:

$$H = -f \cdot \sum_i p_i \ln p_i$$

Die Summe erstreckt sich über alle möglichen Nachrichten. p_i ist die Wahrscheinlichkeit dafür, daß die Nachricht i gesendet wird. In dem Fall, daß alle Nachrichten gleichwahrscheinlich sind, ist

$p_1 = p_2 = p_3 = \ldots = p_i = \ldots = 1/N,$

und H geht in den alten Ausdruck $f \cdot \ln N$ über.

In dem Beispiel ist

1) p(gerade) = 0,5	p(ungerade) = 0,5	H = 1 bit
2) p(Sechs) = 1/6	p(nicht Sechs) = 5/6	H = 0,65 bit
3) p(Eins bis Sechs) = 1	p(Sieben) = 0	H = 0 bit

An dem Beispiel erkennt man zwei wichtige Eigenschaften des Shannonschen Datenmengenmaßes:

1) Ist eine der Wahrscheinlichkeiten gleich eins und sind alle anderen gleich null, so ist $H = 0$:

$$H = -f \cdot \sum_{i=1}^{Z} p_i \ln p_i = -f(Z-1) \lim_{p \to 0}(p \ln p) - f \cdot 1 \cdot \ln 1 = 0,$$

$$\text{denn} \quad \lim_{p \to 0}(p \ln p) = \lim_{p \to 0} \frac{\ln p}{1/p} = \ldots = 0 \quad \text{(l' Hospitalsche Regel)}$$

2) Bei gegebenem Zeichenvorrat Z ist H maximal für

$p_1 = p_2 = p_3 = \ldots = p_Z.$

Zum Beweis berechnet man den Extremwert von

$$H(p_1, p_2, \ldots p_Z) = -f \cdot \sum_{i=1}^{Z} p_i \ln p_i$$

unter der Nebenbedingung

$$\varphi(p_1, p_2, \ldots p_Z) = \sum_i p_i - 1 = 0$$

(Die Summe der Wahrscheinlichkeiten ist gleich eins).

Abb. 7.3 zeigt $H(p_1)$ für den Fall, daß $Z = 2$ ist:

$$H = -f\,[p_1 \ln p_1 + (1 - p_1) \ln(1 - p_1)]$$

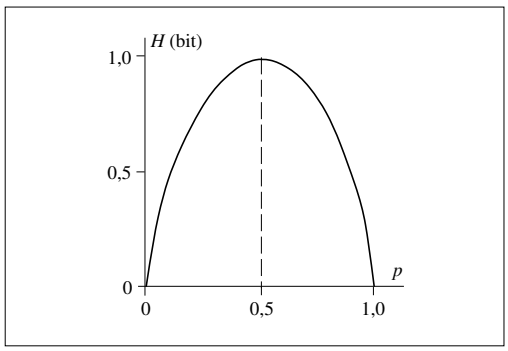


Abb. 7.3. Datenmenge im Fall einer Übertragung mit zwei Zeichen als Funktion der Wahrscheinlichkeit der Zeichen

Wir begegnen hier einem Problem, das auch für die statistische Thermodynamik typisch ist. Man kann H leicht ausrechnen für so unsinnige Mitteilungen wie die, ob eine gerade oder ungerade Zahl gewürfelt wurde, denn die Wahrscheinlichkeitsverteilung über die möglichen Nachrichten ist uns hier bekannt. Meist ist es aber nicht so leicht, Wahrscheinlichkeiten anzugeben.

Woher kennen wir überhaupt die Wahrscheinlichkeiten für das Auftreten der Zahlen beim Würfeln? Wir haben dafür zwei Quellen: Erstens können wir sie experimentell bestimmen. Wir würfeln sehr oft und bestimmen die Häufigkeiten mit denen die Augenzahlen auftreten. Zweitens können wir die Wahrscheinlichkeiten "a priori" angeben. Wir schließen aus der Symmetrie des Würfels und der völligen Unbestimmtheit des Würfelvorgangs, daß alle Augenzahlen dieselbe Wahrscheinlichkeit haben.

7.2. Verallgemeinerung des Zustandsbegriffs – das Gibbssche Ensemble

In Abschnitt 4.1 wurde erklärt: In einem bestimmten Zustand hat jede Variable einen bestimmten Wert. Mit diesem Zustandsbegriff lassen sich viele reale Situationen nicht beschreiben, nämlich alle die, in denen die Werte von Variablen nicht bekannt sind. Wir betrachten ein Beispiel, das zwar auf den ersten Blick etwas unsinnig erscheint, an dem sich aber das Problem leicht erläutern läßt.

In einem undurchsichtigen Kasten befinde sich eine flache Magnetpille, deren magnetisches Moment $\boldsymbol{m}_0$ senkrecht auf der Scheibenebene steht, Abb. 7.4. Der Kasten wird geschüttelt und auf den Tisch gestellt. Wir fragen nun nach dem Zustand des Magneten, wobei die betrachtete Zustandsmannigfaltigkeit nur durch den Wert des magnetischen Moments bestimmt sei.

Im Sinne der früher gegebenen Zustandsdefinition müßten wir sagen: Wir kennen den Zustand nicht. Wir wären am Ende unserer Weisheit. Unser gesunder Menschenverstand sagt uns nun aber, daß wir über den Magneten doch eine Menge mehr als gar nichts wissen, nämlich

1) Es ist entweder $\boldsymbol{m} = (0, 0, m_0)$ oder $\boldsymbol{m} = (0, 0, -m_0)$, aber sicher nicht $\boldsymbol{m} = (0{,}5 \cdot m_0, 0, 0)$ etc.

2) Da wir geschüttelt haben, die Magnetscheibe symmetrisch und weder der Kasten noch der Tisch selbst magnetisch ist, ist die Wahrscheinlichkeit $p(\uparrow)$ dafür, daß das magnetische Moment nach oben weist, gleich 0,5 und die Wahrscheinlichkeit dafür, daß es nach unten weist $p(\downarrow)$ auch 0,5:

$$p(\uparrow) = p(\downarrow) = 0{,}5$$

Wir können also eine Wahrscheinlichkeitsverteilung über die

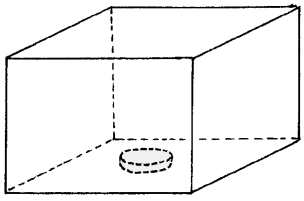


Abb. 7.4. Obwohl man nicht weiß wie herum der Magnet liegt, ist sein Zustand nicht völlig unbekannt.

Werte der Variable angeben. Genau das tut man nun auch, um den Zustandsbegriff zu verallgemeinern:

> In einem bestimmten Zustand gehört zu den Werten jeder Variable eine bestimmte Wahrscheinlichkeitsverteilung.

Mit Hilfe der statistischen Physik wird man den so definierten Zustand vieler Systeme angeben können: die Energie und die Geschwindigkeit der Moleküle in einem Behälter, die Energie der Elektronen in einem Halbleiter, den Impuls der Photonen in einem Strahlungshohlraum, das magnetische Moment der Teilchen eines paramagnetischen Materials.

Es ist die wichtigste Aufgabe der statistischen Physik, solche Wahrscheinlichkeitsverteilungen zu berechnen. Dies hört sich etwas nach Zauberei an: Man kann keine Wahrscheinlichkeiten ausrechnen, wenn man in die Rechnung nicht irgendwo Wahrscheinlichkeiten hineinsteckt – aber das tut man in der statistischen Physik genauso, wie wir es bei der Magnetscheibe getan haben. Es geschieht immer in der Form "Die Wahrscheinlichkeiten aller Zustände… [genauere Beschreibung]… sind untereinander gleich". Die so angegebenen Wahrscheinlichkeiten sind A-priori-Wahrscheinlichkeiten. Die Begründung für die Gleichheit ist die: Wir kennen keinen Grund dafür, daß sie verschieden sein sollten.

Viele Physiker empfinden angesichts dieser Begründung ein Unbehagen. Sie versuchen sich dadurch zu beruhigen, daß sie sagen, man könne doch, wenigstens in Gedanken, die Wahrscheinlichkeiten experimentell bestimmen. Hierzu braucht man den Begriff des *Gibbsschen Ensembles*. Man stellt sich vor, die zu beschreibende Anordnung existiert in einer sehr großen Zahl von Exemplaren. Dies ist das Gibbssche Ensemble (auch kurz Ensemble, Gesamtheit oder Kollektiv). Man mißt nun den Wert der interessierenden Größe an jedem Exemplar und erhält eine Häufigkeitsverteilung. Diese, sagt man, ist gleich der gesuchten Wahrscheinlichkeitsverteilung. Alle Aussagen, die man über ein System macht, macht man also auch über das Ensemble. Man kann auch sagen: *Das Ensemble ist das System.* Mit Hilfe des Ensemble-Begriffs kann man nun den Zustand zunächst verbal beschreiben, ohne Wahrscheinlichkeitswerte anzugeben. Man sagt, man gibt die *Systemvorbereitung* oder -präparation an.

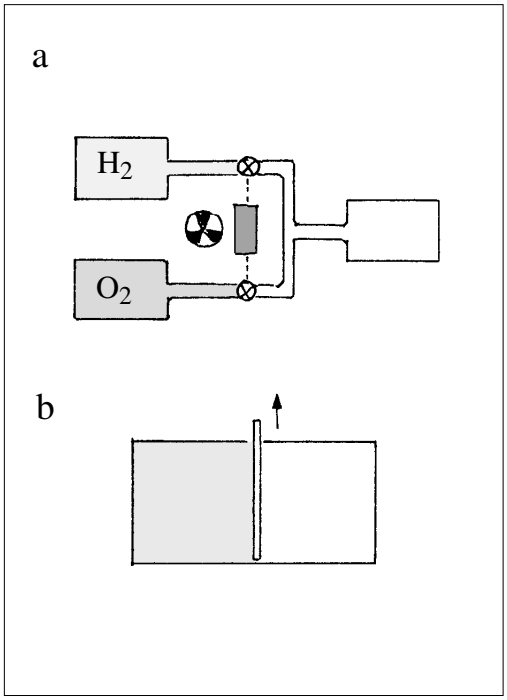


Abb. 7.5. (a) In dem rechten Behälter befindet sich mit einer bestimmten Wahrscheinlichkeit reiner Wasserstoff und mit einer anderen Wahrscheinlichkeit reiner Sauerstoff. (b) Zum Zeitpunkt t_0 ist das Gas von links zum Teil in die rechte Seite des Behälters eingedrungen.

Beispiele

1) 1 mol H_2 befinde sich in einem Behälter, der im thermischen Kontakt mit einem Wärmereservoir der Temperatur T steht.

2) Mit Hilfe eines radioaktiven Präparats wird eines von zwei Ventilen geöffnet: Falls innerhalb 1 s ein Zerfall stattfindet, fließt 1 mol Sauerstoff in einen Behälter, falls keiner stattfindet, 1 mol Wasserstoff, Abb. 7.5a.

3) Zustand zum Zeitpunkt $t = t_0$, Abb. 7.5b: Links befindet sich Luft von T =…, p =… Im Zeitpunkt $t_0 - 10^{-8}$ s wird die Wand herausgezogen.

4) In einen Behälter werden nacheinander 10^5 Moleküle, eins nach dem anderen, nach folgender Prozedur hineingetan: Geh aus dem Labor zum Aufzug, sieh nach wieviele Männer und wieviele Frauen wegfahren. Tue für jeden Mann ein O_2- und für jede Frau ein N_2-Molekül in den Behälter. Geh wieder zum Aufzug etc.

7.3 Die Entropie einer Verteilung

Abb. 7.6 zeigt die Wahrscheinlichkeitsverteilung $p(x)$ über den Werten der Größe x. Mit dieser Verteilung kann man mehrere Größen oder Zahlen bilden.

Mittelwert von x: $\bar{x} = \sum_i p(x_i) x_i$

Streuung (= Varianz) von x: $\overline{(\Delta x)^2} = \sum_i p(x_i)(x_i - \bar{x})^2$

(Die Wurzel daraus heißt Standardabweichung)

Entropie der Verteilung: $\eta = -\sum_i p(x_i) \ln p(x_i)$

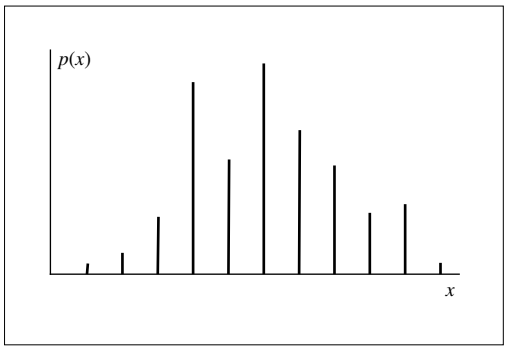


Abb. 7.6. Aus der diskreten Wahrscheinlichkeitsverteilung kann man verschiedene Zahlen bilden.

Abb. 7.7 zeigt drei sehr spezielle Verteilungen, die alle denselben Mittelwert haben.

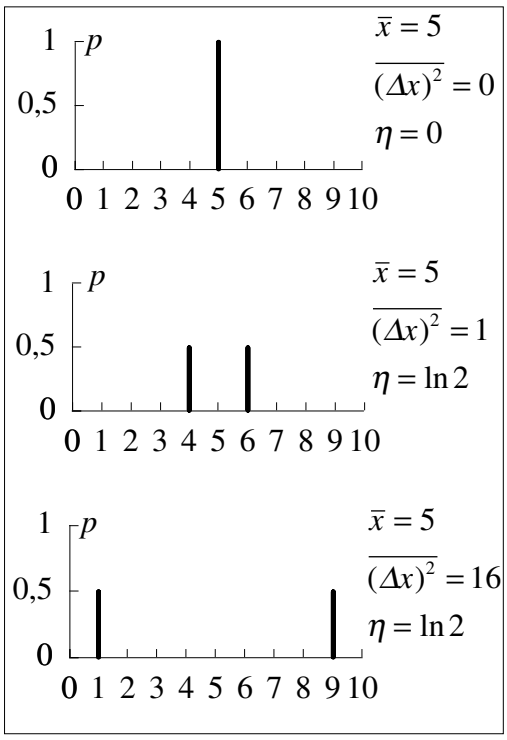


Abb. 7.7. Drei Wahrscheinlichkeitsverteilungen, die alle denselben Mittelwert, aber verschiedene Streuungen und verschiedene Entropien haben.

Die hier definierte Entropie hat nur dann einen endlichen Wert, wenn die Verteilung diskret ist, d. h. wenn x nur endlich viele verschiedene Werte annehmen kann. Der so definierte Entropiebegriff kann auf jedes physikalische System angewendet werden.

Wir betrachten ein System mit einer einzigen unabhängigen Variable, etwa ein System von N Teilchen, deren magnetische Momente in einer von zwei Richtungen stehen können: nach oben oder nach unten, Abb. 7.8. Wenn der Betrag des magnetischen Moments des Einzelteilchens m_0 ist, so kann das gesamte magnetische Moment die Werte Nm_0 , $(N-1)m_0$,…, 0,…, $-(N-1)m_0$, $-Nm_0$ annehmen.

Wir beschreiben nun einen Zustand des Systems durch Angabe einer Präparationsvorschrift, etwa: Bring das System in thermischen Kontakt mit einem Wärmereservoir der Temperatur T. Tun wir das mit allen Mitgliedern des gedachten Gibbsschen Ensembles, so erhalten wir in Gedanken eine Häufigkeitsverteilung über die Werte von m und damit eine Wahrscheinlichkeitsverteilung. Von dieser könnte man die Entropie η berechnen.

Statt der umständlichen Beschreibung der Präparationsvorschrift können wir aber auch gleich sagen: Gegeben ist die Wahrscheinlichkeitsverteilung $p(m_i)$, und die zugehörige Entropie berechnen. Unter den Wahrscheinlichkeitsverteilungen über m gibt es nun eine Klasse ausgezeichneter Verteilungen: solche, bei denen alle p außer einem gleich null sind. Die Entropie einer solchen Verteilung ist null. Zu jeder solcher Verteilung gehört ein Zustand. Es gibt also eine Klasse von Zuständen mit der Entropie null. Wenn man die Zustände durchnumeriert i = 1,…, so kann man auch sagen: In der Gleichung

$$\eta = -\sum_i p(i) \ln p(i)$$

ist zu summieren über die Zustände mit der Entropie null.

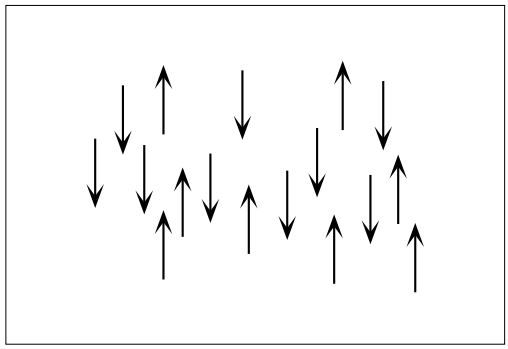


Abb. 7.8. Das System hat als einzige Variable das magnetische Moment. Das magnetische Moment jedes Teilchens kann nur zwei Werte annehmen.

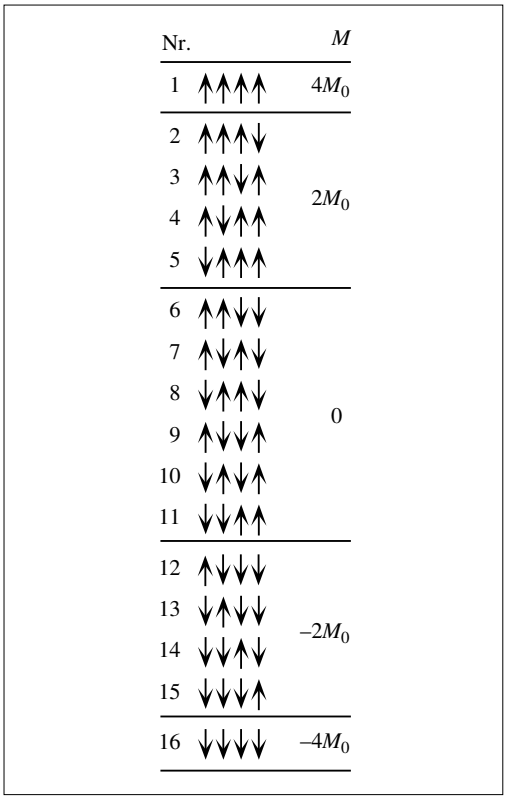


Abb. 7.9. Die 16 Zustände der Entropie $S = 0$ eines Systems aus 4 magnetischen Momenten

7.4 Die physikalische Entropie eines Systems

Wir behaupten nun, daß die im vorigen Abschnitt definierte Entropie η bis auf einen Faktor gleich der physikalischen Entropie ist:

$$S = -k \sum_i p(i) \ln p(i)$$

mit $k = 1{,}380 \cdot 10^{-23}$ JK^{-1} (Boltzmann, Konstante).

Zu summieren ist über alle Zustände mit $S = 0$. Wir machen das an dem Beispiel des vorigen Abschnitts plausibel. Das System bestehe aus vier energetisch entarteten magnetischen Momenten. Die 16 Zustände mit der Entropie null sind in Abb. 7.9 aufgelistet.

1. S wächst von allein

Wir bringen das System in einen Zustand mit $\eta = 0$, z. B. in den Zustand mit $p_1 = 1$, $p_2 = \ldots = p_{16} = 0$. Wartet man nun hinreichend lange, so werden schließlich alle Wahrscheinlichkeiten gleich $p_1 = p_2 = \ldots = p_{16} = 1/16$. Damit nimmt η von 0 auf ln 16 zu. Der Zustand maximaler Entropie ist ein Gleichgewichtszustand. Im Gleichgewicht sind alle Wahrscheinlichkeiten p_i gleich.

Die wahrscheinlichkeitstheoretisch definierte Entropie η hat damit eine Eigenschaft mit der physikalischen Entropie S gemeinsam: Überläßt man ein System sich selbst, so nimmt sie zu.

2. Mengenartigkeit

Wir betrachten die unabhängigen Systeme A und B. A habe N_A und B habe N_B Zustände mit $\eta = 0$. Es ist also

$$\eta_A = -\sum_i p_A(i) \ln p_A(i)$$

$$\eta_B = -\sum_j p_B(j) \ln p_B(j)$$

Das aus A und B zusammen bestehende System AB hat
$N_{AB} = N_A \cdot N_B$
Zustände mit $\eta = 0$. Die Wahrscheinlichkeit des durch i und j charakterisierten Zustands ist $p_A(i) \cdot p_B(j)$. Es ist also

$$\eta_{AB} = -\sum_{i,j} p_A(i) \cdot p_B(j) \ln[p_A(i) \cdot p_B(j)]$$

$$= -\sum_i p_A(i) \sum_j p_B(j) \ln p_B(j) - \sum_j p_B(j) \sum_i p_A(i) \ln p_A(i)$$

Mit $\sum_i p_A(i) = 1$ und $\sum_j p_B(j)$ wird

$$\eta_{AB} = -\sum_j p_B(j) \ln p_B(j) - \sum_i p_A(i) \ln p_A(i)$$

$$= \eta_A + \eta_B$$

Die Entropie η_{AB} des Gesamtsystems ist also gleich der Summe der Entropien η_A und η_B der Teilsysteme.

3. Wenn Wärme fließt, fließt auch η

Wir betrachten zwei Systeme A und B bestehend aus je vier magnetischen Momenten, diesmal aber in einem äußeren Magnetfeld, Abb. 7.10. Es liegt also keine Entartung vor. Der Nullpunkt der Energie wird so gelegt, daß $E = 0$ ist, wenn die magnetischen Momente in Feldrichtung stehen. Steht ein magnetisches Moment umgekehrt, so ist die Energie E_0. Die beiden Systeme seien voneinander und von der Umgebung energetisch isoliert. Der Anfangszustand sehe so aus: Die Energie von A betrage zwei Einheiten E_0, also 2 E_0, die von B sei Null. Man entnimmt Abb. 7.9, daß A sechs Zustände mit $\eta = 0$ hat (Nr. 6 bis 11) und B einen (Nr. l). Jedes der Systeme A und B befinde sich im Gleichgewicht, d. h. im Zustand maximaler Entropie. Es ist also (Index a: Anfang):

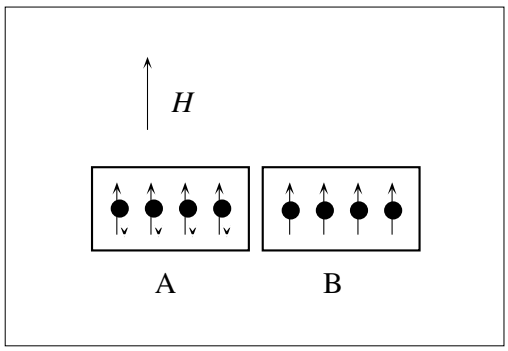


Abb. 7.10. Zwei Systeme aus je 4 magnetischen Momenten

$$\eta_A{}^a = \ln 6 = 1{,}79 \quad \text{und} \quad \eta_B{}^a = \ln 1 = 0.$$

Wir bringen nun A und B in thermischen Kontakt miteinander. Wir wissen, daß dabei 1) Entropie S von A nach B fließt und 2) Entropie erzeugt wird. Wir wollen prüfen, ob das auch für unsere statistisch definierte Entropie η zutrifft.

Durch Abzählen findet man, daß das Gesamtsystem 28 Zustände mit $\eta = 0$ hat (in denen $E = 2E_0$ ist). Sind beide Systeme im thermischen Gleichgewicht, so sind diese alle gleichwahrscheinlich und es ist (Index e: Ende):

$$\eta_{AB}{}^e = \ln 28 = 3{,}33 > \eta_A{}^a + \eta_B{}^a$$

Außerdem ist

$$\eta_A{}^e = \eta_B{}^e = 0{,}5 \cdot \eta_{AB}{}^e = 0{,}5 \cdot \ln 28 = 1{,}67$$

also

$$\eta_A{}^e < \eta_A{}^a \quad \text{und} \quad \eta_B{}^e > \eta_B{}^a$$

Die Entropie η von A hat also ab-, die von B zugenommen. Außerdem hat die Gesamtentropie η_{AB} zugenommen – alles wie wir es von der physikalischen Entropie S her kennen.

7.5 Entropie und Temperatur

Man kann eine kleine Klasse von Wahrscheinlichkeitsverteilungen, nämlich die des Gleichgewichts, sehr einfach beschreiben: durch Angabe einer einzigen Zahl, der Temperatur. Für ein isoliertes System im Gleichgewicht ist

$$p(1) = p(2) = \ldots \quad \Rightarrow \quad S = -k\sum_{i=1}^{\Omega} p(i) \ln p(i)$$

$$= -k\Omega \frac{1}{\Omega} \ln \frac{1}{\Omega}$$

$$S = k \ln \Omega$$

Mit $dE = T\,dS$ folgt daraus

$$kT = \frac{1}{d(\ln \Omega)/dE}$$

7.6 Entropie und Datenmenge

Aus der Gleichheit der Ausdrücke für S und H folgt, daß man die Entropie als Datenmenge deuten kann. Sieht man in unserem Beispiel mit den vier magnetischen Momenten nach, wie jedes einzelne Moment orientiert ist, so fließt aus dem System die Datenmenge

$$H = -f \sum p(i) \ln p(i)$$

heraus, wobei i über die Zustände mit $S = 0$ läuft.

Statt zu sagen "das System enthält die Entropie S" kann man auch sagen "das System enthält Daten der Menge H".

Identifiziert man S und H, so folgt:

$$f = \frac{\text{bit}}{\ln 2} = k = 1{,}380 \cdot 10^{-23}\ \text{JK}^{-1}$$

und damit

$1\ \text{bit} = 0{,}9565 \cdot 10^{-23}\ \text{JK}^{-1}$

das heißt

$1\ \text{bit} \approx 10^{-23}\ \text{J/K}$

Aus der Tatsache, daß jedes System, das Entropie enthält auch Daten enthält, folgt nicht, daß man das System als technischen Datenspeicher verwenden kann. Von einem Datenspeicher erwartet man, daß er nicht von selbst ins innere Gleichgewicht oder ins Gleichgewicht mit der Umgebung gerät.

Literatur

G. FALK, Theoretische Physik, II Thermodynamik, Heidelberger Taschenbücher, Springer-Verlag 1968.

G. JOB, Neudarstellung der Wärmelehre – die Entropie als Wärme, Akademische Verlagsgesellschaft Frankfurt am Main, 1972.

G. FALK, W. RUPPEL, Energie und Entropie, Springer-Verlag, 1976.

Register

absoluter Nullpunkt 22
Arbeit 53

Bernoulli-Gleichung 88
Bilanzgleichung 7 f.

Carnotprozeß 79
Carnotwirkungsgrad 19
chemische Spannung 33
chemisches Gleichgewicht 33, 63
chemisches Potential 33 f.
chemisches Potential, Nullpunkt 35
chemisches Potential, Skala 34
Clausius-Clapeyron-Gleichung 91
Clausius-Rankine-Prozeß 108

Dampfdruck 89 f.
Dampferzeuger 13
Datenmenge 111
Debye-Temperatur 83
Diffusion 33, 41
Dissipation 9, 16
Druckkoeffizient 59
Dulong-Petitsches Gesetz 83

Elementarquantum 31
Energieformen 52, 60
Energiestrom 13
Entropie 11 f., 111 f.
Entropieeinheit 14
Entropieerzeugung 16 f.
Entropiekapazität 22
Entropieleitfähigkeit 25
Entropiemessung 20
Entropieskala 12
Erhaltungsgrößen 7 f.

Feststoffe 82
Fließgleichgewicht 64 f.
Flüssigkeiten 80

Gaskonstante 56
Gasturbine 107, 109
Gemisch 73
Gibbsfunktion 49 f.
Gibbsfunktion, lineare Approximation 58
Gibbssche Fundamentalform 47 f.
Gibbssches Ensemble 113 f.
Gleichgewicht 62 f.
gravitochemisches Potential 72
Grundstoffe 29

Hauptsatz, erster und zweiter 21
Heißluftmotor 106
Hintergrundstrahlung 102

ideales Gas 67 f.
Inversionstemperatur 94
irreversible Prozesse 16

Joule-Prozeß 107
Joule-Thomson-Effekt 93

Kältemaschinen 110
Katalysator 42
Kernreaktionen 42
Kirchhoffsches Strahlungsgesetz 104
Kompressibilität 58
Kondensator 13
konduktiver Entropiestrom 27
konvektiver Entropiestrom 27
Kreisprozesse 59 f., 79 f.
kritischer Punkt 89, 93

Lambertsches Gesetz 99
Licht 95 f.
Licht, chemisches Potential 97, 103
Licht, Entropie 96
Licht, Temperatur 96
Linde-Hampson-Verfahren 110
Lösungen 71, 92

Maschinen 105 f.
Massenwirkungsgesetz 74 f.
Maxwellbeziehung 55, 56
Menge 31 f.
mengenartige Größen 7 f.
Mischungsentropie 74
Molenbruch 74

Normalform 32

osmotischer Druck 71
Ottomotor 109

Partialdruck 73
Phase 89
Phasenübergang 89
Preßluftmaschine 79

Reaktionen 33 f.
Reaktionen, elektrochemische 43
Reaktionen, Entropiebilanz 44
Reaktionsumsatz 32
Reaktionswiderstand 40
reales Gas 93 f.
Reibung 9
reversible Prozesse 16

schwarze Strahlung 95
sieden 92
Stefan-Boltzmann-Gesetz 100
Stirlingprozeß 106
Stoffmenge 31 f.
Strahldichte 98 f.
Strömungen 84 f.
Strömungsmaschinen 107
System 47
Systemvorbereitung 114

Temperatur 14
Temperatureinheit 14
Temperaturmessung 20
Temperaturskala 13
thermische Strahlung 95
thermisches Gleichgewicht 19, 63

Umsatzrate 43

van-der-Waals-Gleichung 93
verdunsten 92
Verlust 18
Volumenausdehnungskoeffizient 58

Wahrscheinlichkeit 111 f.
Wärme 53, 60
Wärmekapazität 24
Wärmekraftmaschine 13, 105
Wärmeleitfähigkeit 25
Wärmemotor 13, 15, 105

Wärmepumpe 15, 105
Wirkungsgrad 18

Zentralheizung 107
Zerlegung von Systemen 50 f.
Zustand 47
Zustandsgleichung 54 f.
Zustandsgleichung, thermische 55, 67